



Universidad de Valladolid

**FACULTAD DE CIENCIAS
TRABAJO FIN DE GRADO**

Grado en Química

**PRODUCCIÓN DE BIOACEITES A PARTIR DE BIOMASA
RESIDUAL EN REACTORES HIDROTERMALES**

Autor: Nicolás González Criado

Tutores: Danilo Cantero Sposetti e Iker León Ona

Año 2023/2024

ÍNDICE:

RESUMEN	5
ABSTRACT	6
1. INTRODUCCIÓN:	7
1.1. Biocombustibles:.....	7
1.2. Biomasa lignocelulósica:.....	9
1.3. Pretratamiento de la biomasa:	12
1.4. Licuefacción hidrotermal (HTL):.....	13
2. ANTECEDENTES:.....	19
3. OBJETIVOS:	23
4. MATERIALES:	25
4.1. Biomasa de partida:.....	25
4.2. Set up “Autoclave”:	26
5. CARACTERIZACIÓN DE BIOMASAS:.....	27
5.1. Sólidos Totales y Sólidos Disueltos en Biomasa (NREL/TP-510-42621):.....	27
5.2. Determinación de Cenizas en Biomasa (NREL/TP-510-42622):	29
5.3. Carbohidratos Estructurales y Lignina Insoluble (NREL/TP-510-42618):	30
6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:	35
6.1. Análisis de productos obtenidos:.....	38
7. ANÁLISIS DE RESULTADOS:	39
7.1. Análisis Caracterización de Biomosas:	41
7.1.1. Análisis de Sólidos Totales y Sólidos Disueltos en Biomasa (NREL/TP-510-42621):.....	41
7.1.2. Análisis de Determinación de Cenizas en Biomasa (NREL/TP-510-42622): .	42
7.1.3. Análisis de Carbohidratos Estructurales y Lignina Insoluble (NREL/TP-510-42618):.....	43

7.2.	Perfil de Temperatura y Presión del proceso de HTL:.....	49
7.2.1.	Análisis del Perfil de Temperatura:.....	50
7.2.2.	Análisis del Perfil de Presión:	50
7.2.3.	Parámetros Críticos y Optimización	51
7.3.	Análisis FTIR de Biocrudo:	52
7.4.	Análisis Elemental de Bioaceite:.....	54
7.5.	Análisis HPLC de Fases Acuosas:	56
7.6.	Análisis TOC de cada experiencia:	63
8.	CONCLUSIONES:	64
9.	ANEXOS:.....	66
9.1.	Cromatogramas de la Caracterización de Biomosas:	66
9.2.	Perfil de Temperatura y Presión del proceso de HTL:.....	68
9.3.	FTIR de Biocrudo:	70
9.4.	Cromatogramas del Análisis por HPLC:.....	72
9.5.	Listado de ilustraciones:.....	73
9.6.	Listado de tablas:.....	76
9.7.	Listado de ecuaciones:	78
10.	BIBLIOGRAFÍA:.....	79

RESUMEN

La producción energética actualmente depende en su mayoría de combustibles fósiles, siendo una de las principales fuentes de calentamiento global, por lo que los biocombustibles pueden ser uno de los impactos más trascendentes a la hora de disminuir dicho calentamiento.

Los biocombustibles ofrecen una serie de beneficios ambientales, económicos y sociales que los hacen una alternativa prometedora y complementaria a los combustibles fósiles.

Para la preparación de biocombustible en este Trabajo de Fin de Grado, se ha llevado a cabo la extracción y producción de bioaceites procedente de biomazas lignocelulósicas residuales tales como café, residuos de madera de pino y eucalipto a través de un tratamiento de licuefacción hidrotermal (HTL), en un reactor batch “*Autoclave*”, donde la biomasa es mezclada con agua, la cual actúa como reactivo y catalizador, y se calienta a temperaturas (entre 150-350°C) y presiones (entre 50-200 bar). Este proceso permite que la biomasa a utilizar se descomponga en moléculas más pequeñas, se deshidrate y seguidamente reaccionen para formar el bioaceite.

Para la obtención de bioaceites es importante realizar un proceso de experimentación, el cual se desarrollará bajo diferentes temperaturas y presiones, así como una variación en los tiempos de reacción, ya que estas condiciones serán evaluadas para obtener datos óptimos para su siguiente evaluación en reactores continuos. Este bioaceite se separa de la mezcla de reacción a través de disolventes orgánicos, que en nuestro caso es acetona.

La HTL ofrece una serie de ventajas, desde la conversión eficiente de materiales hasta la reducción del impacto ambiental y la diversificación de las fuentes de productos químicos y energía, además presenta diversas ventajas frente a la pirólisis y la gasificación, obteniendo productos de calidad y la no utilización de una etapa previa de secado al utilizar el agua como medio de reacción.

ABSTRACT

Energy production currently depends mostly on fossil fuels, which are one of the main sources of global warming, so biofuels could be one of the most significant impacts on reducing global warming.

Biofuels offer a number of environmental, economic and social benefits that make them a promising and complementary alternative to fossil fuels.

For the preparation of biofuel in this Final Degree Project, the extraction and production of bio-oils from residual lignocellulosic biomasses such as coffee, pine and eucalyptus wood waste has been carried out through a hydrothermal liquefaction treatment (HTL), in an "Autoclave" batch reactor, where the biomass is mixed with water, which acts as a reagent and catalyst, and heated at temperatures (between 150-350°C) and pressures (between 50-200 bar). This process allows the biomass to be used to break down into smaller molecules, dehydrate and then react to form the bio-oil.

In order to obtain bio-oils, it is important to carry out an experimental process, which will be developed under different temperatures and pressures, as well as a variation in the reaction times, since these conditions will be evaluated to obtain optimal data for its subsequent evaluation in continuous reactors. This bio-oil is separated from the reaction mixture through organic solvents, which in our case is acetone.

HTL offers a number of advantages, from the efficient conversion of materials to the reduction of environmental impact and the diversification of chemical and energy sources, as well as several advantages over pyrolysis and gasification, obtaining quality products and not using a previous drying stage by using water as a reaction medium.

1. INTRODUCCIÓN:

1.1. Biocombustibles:

El crecimiento poblacional a nivel mundial y las constantes mejoras en la calidad de vida son los principales motores de una demanda creciente energética. El transporte es uno de los sectores con una mayor demanda de combustibles fósiles. La refinería petroquímica ha servido como proveedor predominante de combustibles, productos químicos y materiales necesarios para satisfacer la creciente demanda de energía[1] cubriendo el petróleo el 95% de las necesidades energéticas necesarias, y debido al consumo de dicho combustible, el 25% de las emisiones de gases de efecto invernadero[2].

Ante el crecimiento de nuestras necesidades energéticas y la urgencia de enfrentar los desafíos climáticos, es clave avanzar en tecnologías nuevas que nos permitan producir biocombustibles de forma más responsable. Una opción prometedora es aprovechar la biomasa residual vegetal, que es abundante y además resulta rentable económicamente como materia prima. Esto no solo nos ayuda a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, sino que también tiene beneficios económicos y sociales al promover el uso de recursos renovables y disminuir nuestra dependencia de los combustibles fósiles. Seguir investigando y desarrollando estas tecnologías es esencial para construir un futuro más sostenible y amigable con el medio ambiente.

Sin embargo, la demanda de productos químicos de plataforma derivados de las refinerías de petróleo persistirá al menos en el futuro cercano, hasta que las biorrefinerías logren superar a las refinerías de petróleo en términos de capacidad y eficiencia[3].

En este contexto, la adopción de sistemas de biorrefinería que empleen recursos renovables, especialmente la biomasa lignocelulósica, ha adquirido una importancia crítica para avanzar hacia el cumplimiento de las necesidades energéticas del futuro.

Hace algunos años, surgieron debates sobre la producción de biocombustibles, ya que en su mayoría se obtenían a partir de cultivos destinados a la alimentación. Esto provocaba un aumento en los precios de los alimentos y conllevaba otros problemas como el alto consumo de agua, el uso de agroquímicos y la deforestación. Como respuesta a estas preocupaciones, las

investigaciones recientes se centran en una producción más sostenible de biocombustibles, utilizando residuos orgánicos, algas u aplicando nuevas herramientas de biología sintética[4].

La utilización de biomasa residual emerge como una alternativa atractiva, dado que no solo representa un recurso energético que no compite con la producción de alimentos, sino que además ofrece una solución para manejar la constante y cada vez más intensa generación de desechos, contribuyendo a la reducción de residuos y mitigando problemas ambientales asociados con su eliminación, como la contaminación de suelos y aguas[5].

Los principales biocombustibles se clasifican en dos tipos: de primera y segunda generación, aunque también existen de tercera y cuarta generación (Ilustración 1). Los de primera generación son los producidos a partir de aceites o azúcares comestibles que provienen de plantas. Los biocombustibles de segunda generación se obtienen con materias primas no aprovechables para alimentación humana, como son los residuos agrícolas, forestales, los lodos de depuradora o el aceite usado de cocina[6].

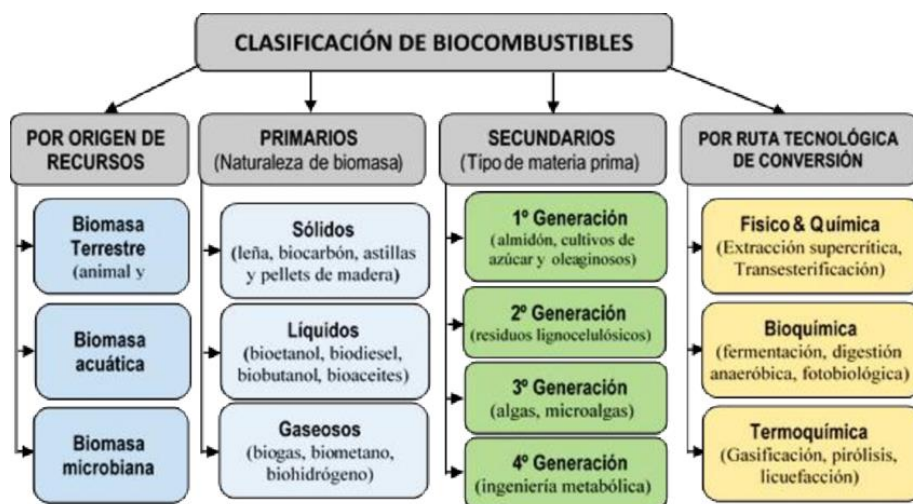


Ilustración 1: Clasificación de los principales tipos de biocombustibles[6].

En este Trabajo de Fin de Grado se han utilizado como biomásas residuales madera de pino y de eucalipto, a las cual se les aplica un tratamiento previo de molienda, y por último residuo de café. Estas biomásas residuales pertenecen a biocombustibles secundarios de segunda generación.

La utilización de estos residuos para la generación de energía y la adición de valor mediante diferentes procesos termoquímicos puede reemplazar una parte importante de las fuentes de energía convencionales para el suministro de combustibles, energía y productos químicos[7].

La biomasa, y en particular la biomasa lignocelulósica, es la materia prima esencial para la producción de biocombustibles renovables de segunda generación, ya que es la única fuente renovable que contiene carbono e hidrógeno disponible en gran cantidad y bajo coste[2].

1.2. Biomasa lignocelulósica:

La biomasa lignocelulósica es una de las fuentes energéticas más abundante, representando aproximadamente el 70 % de la producción de energía renovable de biomasa, entre todas las biomásas existentes[8]. La biomasa lignocelulósica es rica en energía y puede convertirse fácilmente en calor o electricidad mediante la combustión. Sin embargo, su aprovechamiento eficiente requiere un tratamiento adecuado, ya que separar sus componentes no es tarea fácil. La biomasa lignocelulósica está principalmente compuesta por celulosa, hemicelulosa y lignina, y estos tres componentes tienen interacciones muy estrechas entre sí en la estructura de la pared celular[4].

En la pared celular, la lignina se relaciona con la celulosa y hemicelulosa mediante enlaces covalentes protegiéndolos de ataques de patógenos o degradación por microorganismos y enzimas (Ilustración 2). Las estructuras tridimensionales formadas por los polisacáridos y la lignina crean sustancias recalcitrantes que inhiben procesos como la hidrólisis en la digestión anaerobia[9].

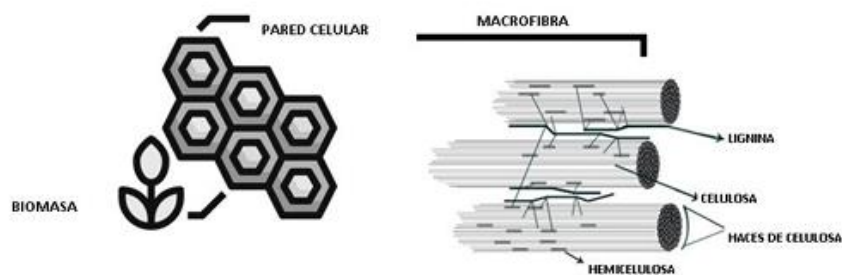


Ilustración 2: Representación de la estructura de la biomasa lignocelulósica[9].

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la tierra y es el principal componente estructural de la pared celular de las plantas. Es un polisacárido lineal no ramificado que está compuesta por subunidades de D-glucosa unidas por un enlace glucosídico β 1-4 (Ilustración 3). La celulosa en una planta se compone de piezas con una estructura cristalina. Las capas de celulosa se juntan y forman las llamadas brillas de celulosa o paquetes de celulosa, estas brillas de celulosa son en su mayoría independientes y débilmente unidos a través de enlaces de hidrógeno[10].

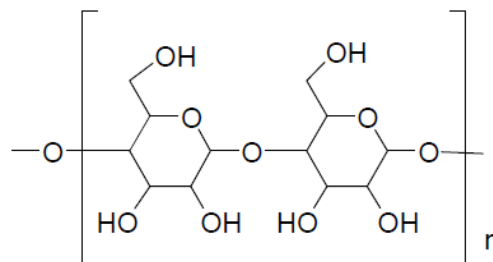


Ilustración 3: Estructura de la celulosa, representando el enlace glucosídico β 1-4.

La hemicelulosa es un polímero corto, heterogéneo y altamente ramificado, que se encuentra situado entre la lignina y fibras de celulosa, aportando rigidez. Es un heteropolímero de D-xilosa y D-arabinosa (pentosas) y D-glucosa, D-galactosa y D-manosa (hexosas) (Ilustración 4), aparte de algunos ácidos orgánicos como el ácido acético y glucurónico. La hemicelulosa tiene una estructura lineal y ramificada con un esqueleto de unidades repetidas del mismo azúcar (homopolímero) o de una mezcla de diferentes azúcares (heteropolímero). Detrás de la diferencia en la composición química, la hemicelulosa difiere de la estructura de la celulosa por otros aspectos como el tamaño de la cadena, la cual es mucho menor, y su poca resistencia a los productos químicos, fácilmente de hidrolizar[4], [9], [10].

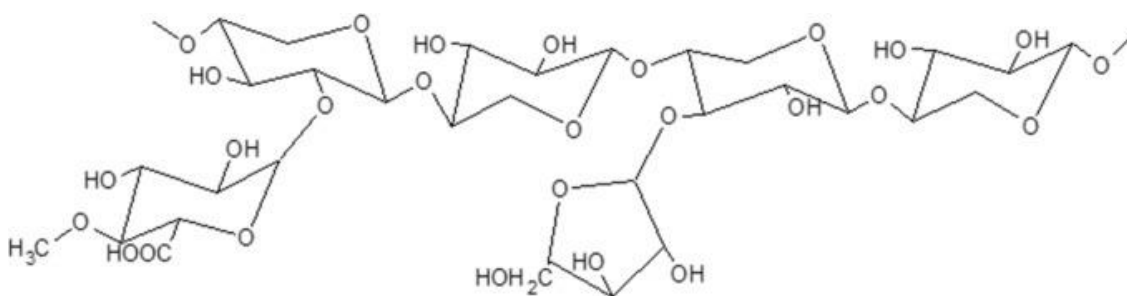


Ilustración 4: Estructura de la hemicelulosa, formado por pentosas y hexosas.

La lignina es el tercer componente de la biomasa lignocelulósica, después de la celulosa y la hemicelulosa, uno de los polímeros más abundantes en la naturaleza y presente en la pared celular, es un heteropolímero amorfo (no cristalino) que consta de tres unidades diferentes de fenilpropano (alcohol p-cumarílico, coniferílico y sinapílico) (Ilustración 5), formando un sello protector que proporciona rigidez y cohesión al material de la pared celular. Es un polímero recalcitrante debido a sus cualidades bioquímicas y de naturaleza hidrofóbica unido fuertemente a polímeros de celulosa y hemicelulosa. Es insoluble en agua, y ópticamente inactiva, haciendo que la lignina sea muy difícil de degradar[11].

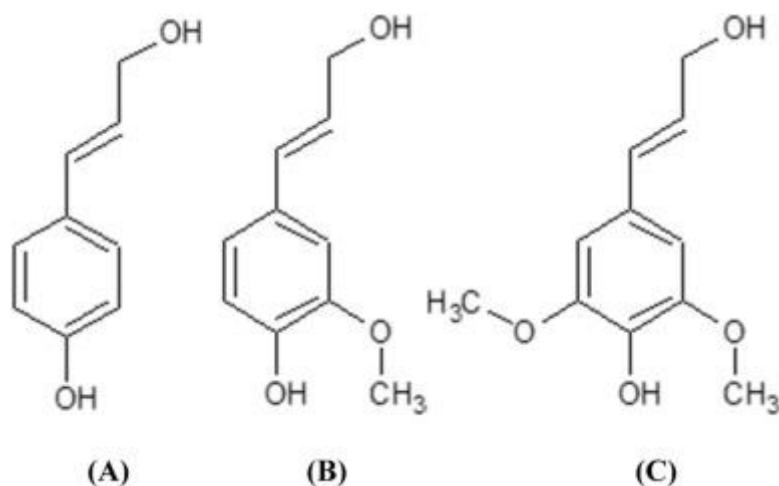


Ilustración 5: (A) p-cumarilo, (B) coniferilo y (C) sinapilo: bloques de construcción dominantes de la lignina tridimensional[11].

La pectina, una molécula clave en las paredes celulares de las plantas, es un polisacárido complejo que consta de cadenas principales de azúcares ácidos y cadenas laterales de azúcares neutros. Su versatilidad funcional se extiende desde la adhesión celular hasta la regulación de la hidratación y porosidad de la pared celular, influyendo así en procesos fundamentales como la morfogénesis vegetal. Aunque se encuentra en proporciones relativamente bajas en las paredes celulares secundarias, que predominan en la biomasa lignocelulósica, investigaciones recientes han destacado su papel no solo en la biosíntesis y modificación de la pared primaria, sino también en la formación y remodelación de la pared secundaria. Este descubrimiento sugiere que la pectina desempeña un papel más significativo de lo que se pensaba anteriormente en la estructura y función de las paredes celulares vegetales, lo que podría tener importantes implicaciones en la manipulación de la biomasa lignocelulósica para aplicaciones biotecnológicas y de ingeniería industrial[12].

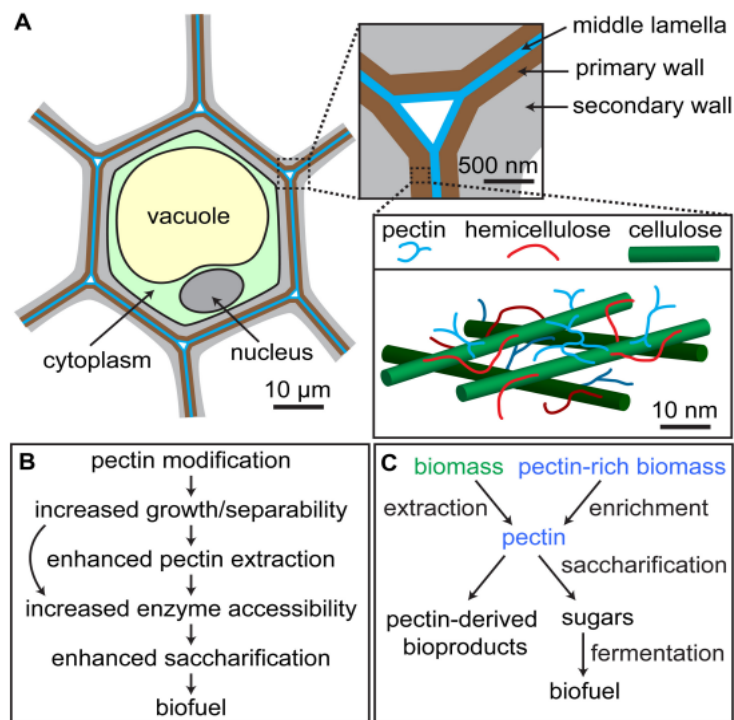


Ilustración 6: Ubicación y funciones de la pectina en la biomasa. (A) El esquema muestra la disposición de las paredes celulares en una célula vegetal. (B) La biomasa rica en pectina puede derivarse de materias primas lignocelulósicas o de material vegetal naturalmente rico en pectina, después de lo cual puede procesarse para obtener bioproductos de alto valor derivados de pectina y/o sacarificarse y fermentarse para obtener biocombustibles. (C) Posibles impactos positivos de la modificación de pectina en plantas de cultivos bioenergéticos en el procesamiento de biomasa[12]

1.3. Pretratamiento de la biomasa:

El pretratamiento constituye una etapa esencial en el proceso de conversión de biomasa en biocombustible, cuyo objetivo es modificar la estructura y composición química de la biomasa lignocelulósica. Este proceso busca transformar la biomasa en componentes más simples al tiempo que se elimina la lignina, se preserva la hemicelulosa y se reduce la cristalinidad de la celulosa. Estas modificaciones facilitan el acceso de ácidos o enzimas a la biomasa, lo que permite su hidrólisis en monómeros. Los pretratamientos contribuyen a aumentar tanto el área de superficie como la porosidad de la biomasa, optimizando así su eficiencia en los procesos de conversión subsiguientes[4].

Los procesos de pretratamiento se clasifican en 4 categorías: métodos físicos, en estos tipos de pretratamientos están incluidos los procesos para la reducción de tamaño de partícula; la

distribución de tamaño de partícula es un parámetro importante que se debe considerar, ya que está en función con el rendimiento de los productos obtenidos.

Por otra parte, en los métodos fisicoquímicos para el pretratamiento de la biomasa se encuentran procesos como la auto hidrólisis o exposición con vapor, amonio o dióxido de carbono. En estos procesos la biomasa es degradada por acción de la elevada presión y posteriormente la presión es reducida provocando la explosión del material[13].

En los métodos químicos la biomasa se puede degradar por la acción de sustancias químicas como el ozono (ozonólisis), sustancias alcalinas (el más empleado NaOH) o ácidos (por lo regular se emplea H_2SO_4 y HCl)[13]. Las características más relevantes de estos métodos es la poca selectividad y eficiencia de los diferentes componentes de la lignocelulosa y su objetivo es mejorar la biodegradabilidad de la celulosa mediante la eliminación de lignina y/o hemicelulosa.

Finalmente, en los procesos biológicos los microorganismos son aprovechados para la ruptura de lignina[13].

El pretratamiento utilizado durante la realización de este Trabajo de Fin de Grado ha sido basado en métodos físicos, tales como la trituración, ya que disminuye el tamaño del poro, grado de polimerización y cristalinidad, y métodos químicos tales como la adición de sustancias alcalinas (NaOH) y ácidas (H_2SO_4 al 72%).

1.4. Licuefacción hidrotermal (HTL):

La licuefacción hidrotermal es un proceso químico que convierte la biomasa en productos líquidos dentro de un reactor que opera a alta temperatura y presión en presencia de agua. Este proceso simula las condiciones geológicas naturales que forman el petróleo, pero en una escala de tiempo mucho más corta. Dicha tecnología aprovecha la capacidad del agua a altas temperaturas y presiones para descomponer la estructura biopolimérica sólida de la biomasa en componentes principalmente líquidos, como biocrudos y soluciones acuosas de productos orgánicos. Durante el proceso, la biomasa se convierte en una suspensión acuosa, y el tiempo de residencia en el reactor es suficiente para que ocurran las reacciones de hidrólisis, despolimerización y solvólisis. Este método ofrece ventajas, como la capacidad para utilizar

una amplia gama de materias primas, incluidos residuos agrícolas y forestales, así como la producción de biocombustibles líquidos con un alto rendimiento energético y una huella de carbono reducida en comparación con los combustibles fósiles[14].

La licuefacción hidrotermal se destaca como una tecnología ambiental amigable. A diferencia de los productos nocivos de la combustión, como el amoníaco y los óxidos de nitrógeno (NO_x), la oxidación hidrotermal transforma los heteroátomos presentes en la biomasa en subproductos benignos. En presencia de agua hidrotermal, la biomasa y el oxígeno experimentan una rápida oxidación o mineralización, dando lugar a la formación de CO_2 o H_2O . El heteroátomo de nitrógeno contenido en la biomasa se convierte principalmente en N_2 , con una pequeña proporción de N_2O . El azufre, el cloro y el fósforo se oxidan mayormente a sus respectivos ácidos inorgánicos, los cuales pueden neutralizarse mediante la adición de una base adecuada para formar sales[15].

El bio-crudo derivado de la biomasa es una mezcla compleja de compuestos que contienen principalmente carbono (C), hidrógeno (H) y oxígeno (O). Estos compuestos incluyen acetonas, alcoholes, ésteres, aldehídos, ácidos, fenoles, furanos, entre otros. El bio-crudo está constituido principalmente por agua (14 a 30 % peso) y el resto son compuestos orgánicos oxigenados (70 a 86 % peso), mientras que el contenido en masa del carbono en los compuestos orgánicos es del 50% en peso aproximadamente [16].

La HTL es un proceso donde la biomasa se convierte en productos químicos de alto valor agregado o energético. En este proceso se involucra el uso de un solvente como el agua a temperaturas subcríticas y presiones moderadas (Ilustración 7).

El agua subcrítica se reconoce tanto como un medio como un catalizador que participa en el proceso. Bajo estas condiciones, los compuestos orgánicos hidrófobos se vuelven más solubles debido a la reducción de la constante dieléctrica en comparación con el agua en condiciones ambientales[17].

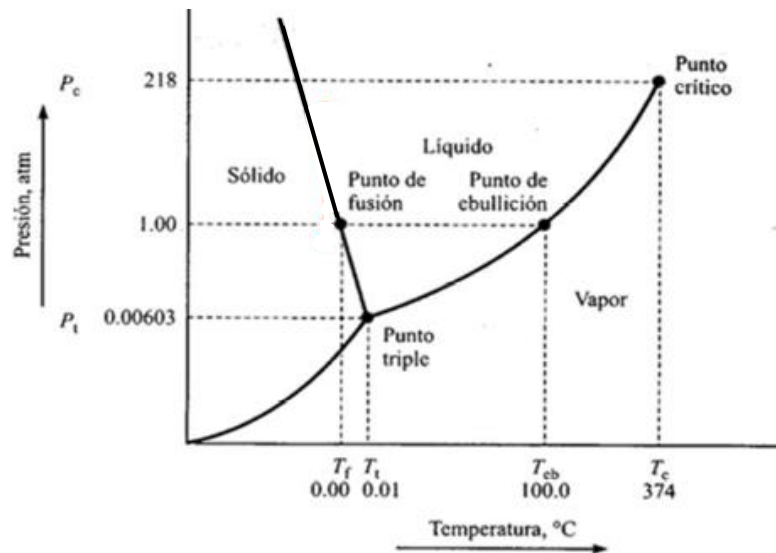


Ilustración 7: Diagrama de Presión-Temperatura del agua[17].

En el proceso de HTL existen diversos factores relevantes para aumentar la eficiencia y el rendimiento en la conversión de la biomasa en combustibles líquidos:

- *Temperatura:*

La temperatura es un factor crucial para mejorar los rendimientos de los productos. En los procesos de Licuefacción Hidrotermal (HTL), la temperatura muestra dos comportamientos distintos. En primer lugar, a altas temperaturas, se activan las descomposiciones secundarias y las reacciones del gas de Bourdard, lo que produce la formación de gases. En segundo lugar, las altas concentraciones de radicales libres conducen a la recombinación de reacciones, generando carbono. Estos dos mecanismos predominan a altas temperaturas, lo que disminuye la producción de aceite a partir de biomasa. En condiciones hidrotermales, la lignina y la celulosa se descomponen rápidamente a temperaturas superiores a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por lo tanto, se sugiere que un rango de temperatura efectivo para la descomposición de la biomasa, tanto en condiciones subcríticas como supercríticas, sería de 300 a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ [18].

- *Velocidad de Calentamiento:*

La velocidad de calentamiento es esencial para la fragmentación de la biomasa e inhibición de la formación de coque como producto secundario[18].

- *Presión:*

La presión se considera como otro parámetro importante en la degradación de la biomasa a través del proceso de HTL. La presión mantiene sistemas monofásicos en licuefacciones subcríticas. Un sistema monofásico es importante en este tipo de procesos debido al menor suministro de energía necesario para el cambio de fases de los disolventes. Se ha demostrado que un aumento en la presión aumenta ligeramente los rendimientos en la producción de combustibles líquidos, sin embargo, en procesos catalíticos hay una disminución en la producción de combustibles atribuido al bloqueo de los sitios activos del catalizador por la alta densidad del disolvente[18].

- *Proporción del solvente:*

La relación másica de biomasa-agua se considera como un parámetro clave. Una gran cantidad de agua es adecuada para la producción de combustibles líquidos, debido a una mejor extracción a través del empleo de un solvente más denso. Esto sugiere que los solventes mejoran la solubilidad y la fragmentación de los componentes de la biomasa[18].

- *Gas reductor o donador de H₂:*

La principal función del gas reductor o del gas donador de hidrógeno es estabilizar los fragmentos producidos por la HTL. Estos gases deben evitar la condensación, ciclación o la re-polimerización de radicales libres, así como prevenir la formación de coque. De acuerdo con diversas investigaciones, el hidrógeno es considerado como el mejor estabilizador de especies fragmentadas, sin embargo, su uso suele ser muy costoso. Algunas alternativas como el gas de síntesis, corrientes de argón y nitrógeno han demostrado ser útiles para estabilizar los radicales libres formados[18]. En este Trabajo de Fin de Grado ha sido utilizado una corriente de

nitrógeno, ya que con él se han purgado las bolsas de recogida de gas y como indicador de fugas en el reactor.

La vía de la Licuefacción Hidrotermal (HTL) involucra tres etapas principales: despolimerización, seguida de descomposición y recombinación (Ilustración 8)[19]. Durante este proceso, la biomasa se descompone y despolimeriza en compuestos más pequeños. Estos compuestos pueden ser altamente reactivos, lo que resalta la importancia de su polimerización para formar bio-crudos, gases y sólidos. Además, los parámetros críticos del proceso, como la temperatura, el tiempo de residencia y los procesos de re-polimerización, condensación y descomposición de los componentes de diferentes fases, pueden variar según las condiciones. Dado que la biomasa consiste en una mezcla compleja de carbohidratos, lignina, proteínas y lípidos, la química de reacción y los mecanismos de licuefacción de la biomasa también son complejos[20].

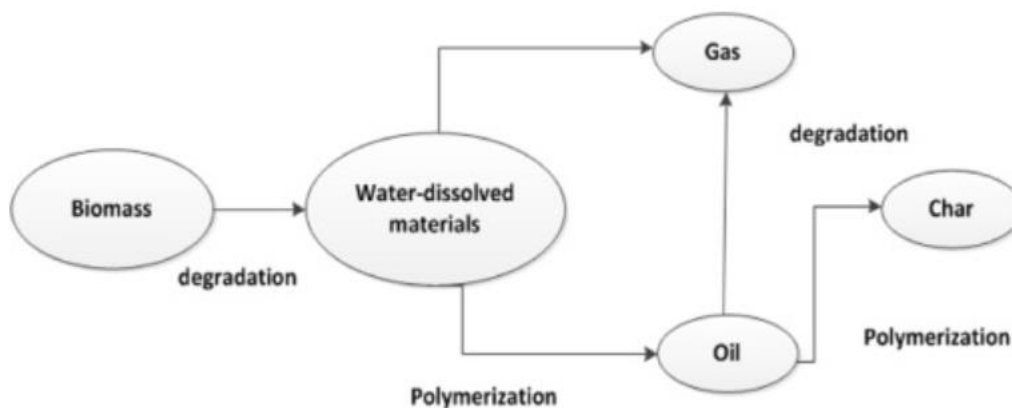


Ilustración 8: Vía de reacción de la licuefacción hidrotermal [21].

- *Despolimerización de la biomasa:*

La despolimerización de la biomasa es un proceso gradual de disolución de macromoléculas, aprovechando sus propiedades físicas y químicas. Los biopolímeros como la hemicelulosa y la celulosa contribuyen positivamente a la estabilidad térmica del biocombustible resultante. Este proceso supera las características desafiantes y persistentes de la biomasa lignocelulósica, replicando los procesos geológicos naturales involucrados en la formación de combustibles fósiles. Los parámetros críticos, como la temperatura y la presión,

alteran la estructura de los polímeros de cadena larga compuestos por hidrógeno, oxígeno y carbono, transformándolos en hidrocarburos de cadena más corta. Además, en presencia de agua, se produce un reciclaje del contenido energético de los materiales orgánicos[22].

- *Descomposición de los monómeros de la biomasa por escisión, deshidratación, descarboxilación y desaminación:*

Este proceso involucra la eliminación de moléculas de agua (deshidratación), la pérdida de moléculas de CO₂ (descarboxilación) y la eliminación del contenido de aminoácidos (desaminación). La deshidratación y descarboxilación facilitan la reducción del contenido de oxígeno en la biomasa en forma de H₂O y CO₂, respectivamente. La biomasa, compuesta por macromoléculas, se hidroliza para formar oligómeros y monómeros polares. El agua, bajo altas temperaturas y presión, descompone la estructura de enlaces de hidrógeno de la celulosa, dando lugar a la formación de monómeros de glucosa. La fructosa, al ser más reactiva que la glucosa, se descompone rápidamente en una variedad de productos mediante diferentes tipos de reacciones, incluyendo isomerización, hidrólisis, deshidratación, desfragmentación aldólica inversa, reordenamiento y recombinación. La mayoría de los productos de degradación, como moléculas orgánicas polares, furfurales, glicolaldehídos, fenoles y ácidos orgánicos, son altamente solubles en agua[22].

- *Recombinación y re-polimerización de polímeros reactivos:*

Este constituye el tercer paso, en el cual se observa una tendencia opuesta a los pasos iniciales del proceso, debido a la escasez de disponibilidad del compuesto de hidrógeno. Cuando el hidrógeno está presente de manera abundante en la matriz orgánica durante el proceso de licuefacción, los radicales libres se saturan, generando especies de peso molecular estable. Sin embargo, en condiciones donde la disponibilidad de hidrógeno es limitada o la concentración de radicales libres es excesiva, los fragmentos se combinan o repolimerizan para formar compuestos de alto peso molecular carbonizado, lo que comúnmente se conoce como formación de coque[22].

2. ANTECEDENTES:

La formación del bioaceite se ha llevado a cabo a través de un proceso de licuefacción hidrotermal, en donde se han utilizado en este Trabajo de Fin de Grado tres biomásas distintas: pino, eucalipto y café, todas ellas derivadas de residuos tanto forestales como de producción industrial.

Si atendemos a antecedentes de investigaciones similares, se ha observado una variación significativa en la composición química del bio-crudo en función de la procedencia de la biomasa. En la Ilustración 9 se presenta la composición química elemental de varios tipos de biomasa, destacando cómo diferentes fuentes pueden influir en los elementos presentes en el bio-crudo resultante. Esta variabilidad es crucial para optimizar los procesos de licuefacción y maximizar la eficiencia y calidad del bio-crudo producido[23].

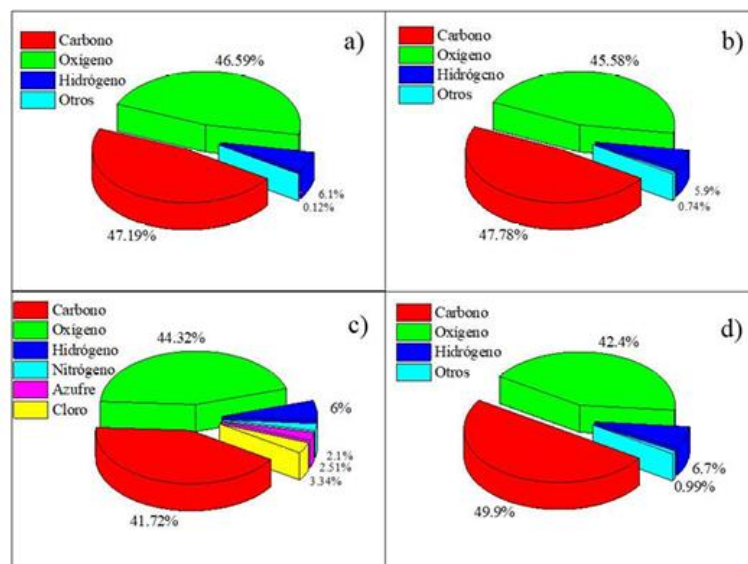


Ilustración 9: Composición química elemental de diferentes tipos de biomasa a) arcilla de madera de haya, b) mazorcas de maíz, c) microalgas marinas y d) hoyos de ciruela[43].

Los procesos de licuefacción hidrotermal son procedimientos termoquímicos en los que la biomasa se descompone en presencia de un solvente. Este solvente puede influir significativamente en el rendimiento y la selectividad de los productos obtenidos en el bio-crudo. Entre los solventes más comúnmente utilizados se encuentran etanol, metanol, acetona y agua, siendo este último el más empleado debido a su disponibilidad y bajo costo.

Durante el proceso, la biomasa se somete a altas temperaturas y presiones, aunque estas condiciones operativas se mantienen por debajo del punto crítico del solvente utilizado. Esto permite que el solvente actúe eficientemente en la descomposición de la biomasa, facilitando la formación de bio-crudo con características deseables. Las variaciones en la temperatura, presión y tipo de solvente pueden afectar la composición y calidad del bio-crudo producido [21], [24].

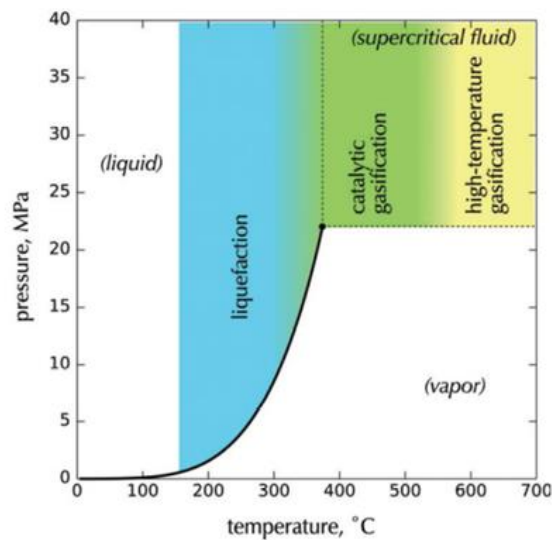


Ilustración 10: Regiones de procesamiento hidrotermal según el diagrama de fases Presión-Temperatura del agua[43].

Respecto al pretratamiento de la biomasa, en la Tabla 2 se presenta un resumen de varios estudios relacionados con diferentes tipos de pretratamiento de biomasa lignocelulósica. Los resultados obtenidos por los autores varían según el tipo de biomasa empleada, lo cual se debe a las diferencias en la composición de los materiales lignocelulósicos.

Los estudios en la Tabla 2 muestran que los tratamientos fisicoquímicos y químicos suelen incluir un proceso de reducción del tamaño de las partículas, como la molienda. En los procesos fisicoquímicos, la autohidrólisis con vapor frecuentemente utilizada para la despolimerización de la biomasa. Este proceso generalmente opera a condiciones de presión y temperatura cercanas al punto crítico del solvente y con tiempos de operación breves. La autohidrólisis con vapor se emplea comúnmente para superar la resistencia estructural de la biomasa y facilitar la separación de la celulosa, haciendo esta última más accesible para la hidrólisis enzimática[25].

En cuanto a los procesos de pretratamiento de biomasa, la hidrólisis ácida y alcalina son los más comunes. Las concentraciones de los compuestos utilizados en estos tratamientos pueden

variar dependiendo del tipo de biomasa lignocelulósica. En los tratamientos ácidos, la hemicelulosa es removida, exponiendo la celulosa para su posterior digestión. En los tratamientos alcalinos, se produce una degradación de las cadenas laterales de ésteres y glucósidos, lo que resulta en una modificación estructural. Comparados con los tratamientos ácidos, los alcalinos suelen ser más efectivos en la eliminación de lignina y de diversas sustituciones de ácido urónico sobre la hemicelulosa[25].

Tabla 1: Procesos convencionales para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica.

Biomasa	Tipo de Proceso	Proceso	Resumen	Ref.
Trigo Cebada Rastrojo de maíz	Físico	Reducción del tamaño de partícula	En este estudio se molieron cuatro tipos diferentes de biomasa lignocelulósica (BML) utilizando un molino de martillos con tres tamaños de partícula (3.2, 1.6 y 0.8 mm). Se encontró que el pasto de varilla requirió el mayor consumo de energía, mientras que el rastrojo de maíz consumió la menor cantidad. Además, se observó que el consumo de energía del molino aumentó con la disminución del tamaño de partícula.	[26]
Eucalipto	Físico	Reducción del tamaño de partícula	Se demostró que la disminución del tamaño de partícula mejora los rendimientos en la producción de bioaceites ligeros. Esto se atribuye a las altas velocidades de calentamiento, que favorecen la ruptura de enlaces y la transferencia de masa entre la materia prima y los productos	[27]
Madera blanda	Fisicoquímico	Autohidrólisis con vapor	Se investigó cómo la variación de presión y temperatura afecta el pretratamiento de la madera blanda. Las condiciones operativas fueron de 32 bar y 235 °C. Se encontró que un doble pretratamiento, que incluye reducción de tamaño de partícula y autohidrólisis con vapor, mejora significativamente el rendimiento en la digestión de este material. Se logró un porcentaje máximo cercano al 90 % en la digestión de la celulosa cuando el tamaño de partícula fue inferior a 0.5 mm.	[28]
Rastrojo de maíz	Químico	Hidrólisis ácida	La hidrólisis ácida se realizó a 175 °C durante 5 minutos utilizando una relación de peso sólido a líquido de 2:1. Después de esto, las partículas se redujeron de tamaño y se almacenaron durante 3 meses. Se observaron rendimientos cercanos al 90% después de 2 meses de iniciado el pretratamiento.	[29]
Paja de arroz	Químico	Hidrólisis ácida	Se utilizó una solución de ácido sulfúrico al 1 % para pretratar la paja de arroz, con un tiempo de reacción de 1 a 5 minutos y una temperatura de 160 a 180 °C. Este pretratamiento logró la completa liberación de xilosa y glucosa, además de aumentar el volumen de los poros en los residuos sólidos. Como resultado, se obtuvo un rendimiento del 70 % en la producción de bioetanol.	[30]
Paja de trigo	Químico	Hidrólisis alcalina	Se llevó a cabo un proceso de pretratamiento utilizando una solución al 10 % de NaOH a 70 °C. La extrusión alcalina resultó en un sustrato más susceptible a la hidrólisis en comparación con el material sin tratar. Se logró un rendimiento de glucosa del 73.8 % y un rendimiento de xilosa del 82.8 %.	[31]

En la Tabla 2 se muestran algunos trabajos relacionados con la producción de bioaceite a través del proceso de HTL a partir de diferentes tipos de biomasa.

Tabla 2: Estudios relacionados con la producción de bio-crudo a través del proceso de HTL.

Biomasa	Condiciones de Operación	Tipo de reactor	Resumen	Ref.
<i>Algas G. sulfuraria</i>	$T = 310 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ $P = 1.38\text{ MPa}$ Solvente = etanol, isopropanol y glicerol Gas = N_2	<i>Reactor Batch</i>	El estudio examinó el impacto de ciertos co-solventes en la mejora de la conversión de biomasa (algas) en la producción de bio-crudo a diversas temperaturas. Se observó un aumento en la conversión de algas en bio-crudo, y se llegó a la conclusión de que el etanol y el isopropanol facilitan reacciones de esterificación.	[32]
<i>Semillas de litseca cubeda</i>	$T = 250 - 350\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>Reactor Batch</i>	Se investigó el proceso de licuefacción hidrotermal utilizando semillas de listea como materia prima en un rango de temperatura entre 250 y 350 °C, con cargas de Na_2CO_3 de 0 a 10 % en peso. El rendimiento máximo de bio-crudo, alcanzando un 56.9 % en peso, se obtuvo a 290 °C durante 60 minutos y con una carga de reactor de 2.5 g de biomasa. Se observó que la presencia de Na_2CO_3 favoreció la conversión de la materia prima, aunque suprimió la producción de bio-crudo.	[33]
<i>Tallo de maíz</i>	$T = 180 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>Reactor Batch</i>	Este estudio analizó diversas variables que influyen en el rendimiento de la producción de bio-crudo, incluyendo temperatura, relación biomasa/agua y tiempo de reacción. Las reacciones se llevaron a cabo en un reactor batch sin catalizador. Se observó que una baja temperatura, una alta relación agua/biomasa y un tiempo de reacción corto favorecieron la formación de bio-crudo, aunque inhibieron la formación de residuos sólidos insolubles en ácido. Por otro lado, el aumento de la temperatura y el tiempo de reacción incrementaron los rendimientos de gas y compuestos orgánicos volátiles, mientras que redujeron el rendimiento de residuo sólido soluble en ácido.	[34]
<i>Madera</i>	$T = 260 - 300\text{ }^{\circ}\text{C}$	<i>Reactor Batch</i>	Se identificaron varios productos sólidos/líquidos, incluyendo compuestos orgánicos insolubles en etanol, compuestos orgánicos solubles en etanol, aceite insoluble en éter dietílico, aceite soluble en éter dietílico, residuo sólido soluble en ácido y residuo sólido insoluble en ácido. Los resultados revelaron que el pretratamiento alcalino mejoró significativamente el rendimiento de bio-crudo del 27.5 % al 48.4 % a 300 °C y fue efectivo en suprimir las reacciones de repolimerización que conducen a la formación de residuos sólidos insolubles en ácido en comparación con el ciprés sin pretratamiento. La temperatura óptima de licuefacción del ciprés pretratado en agua comprimida caliente para compuestos orgánicos solubles en etanol y aceite soluble en éter dietílico aumentó de 280 a 300 °C. Además, el pretratamiento alcalino mejoró la temperatura de descomposición de la celulosa.	[35]

Basándonos en los resultados presentados en los trabajos recopilados en la tabla 2.4, se evidencia que los procesos de licuefacción hidrotermal operan en un amplio rango de temperatura, que va desde los 180 °C hasta los 350 °C, con presiones iniciales que oscilan entre 0.5 y 9 MPa. Algunos estudios emplearon nitrógeno como medio reductor para la producción de moléculas de menor peso molecular. Sin embargo, prevalece una tendencia hacia la generación de compuestos oxigenados. Por otro lado, el uso de hidrógeno como gas reductor muestra una mayor selectividad en la formación de hidrocarburos saturados.

3. OBJETIVOS:

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de los bioaceites procedentes de la biomasa residual de café, eucalipto y pino a través del proceso de licuefacción hidrotermal, en un reactor batch “*Autoclave*”. La biomasa se mezcla con agua, que actúa como reactivo y catalizador. Luego, se calienta a temperaturas moderadas (entre 150 y 350 °C) y se somete a presiones (entre 50 y 200 bar). Este método es efectivo para la conversión de la biomasa en biocombustibles líquidos, ya que la combinación de temperatura y presión facilita la ruptura de enlaces en la estructura molecular de la biomasa y promueve las reacciones necesarias para la formación de los productos deseados.

En base al objetivo principal, además se presentan como objetivos:

- Determinar las composiciones de las diferentes materias primas de la biomasa (agua, lignina, hemicelulosa, celulosa y pectina), siendo de vital importancia para el ajuste de los parámetros de proceso del tratamiento en los siguientes pasos. Las técnicas analíticas para ello seguirán los protocolos estándar del NREL para la determinación de carbohidratos, humedad, cenizas y lignina.
- Optimización del bioaceite en sistemas discontinuos, que se evaluará en términos de rendimiento de bioaceite y selectividad del proceso que se divide en cinco etapas:

- Etapa 1: se evaluará el tiempo de reacción
- Etapa 2: el tiempo de reacción se fijará en un nivel determinado y la temperatura se modificará de los niveles 1 a 4.
- Etapa 3: si los resultados sugieren una exploración más profunda del par tiempo/temperatura, esta tarea se llevará a cabo para comprender el comportamiento bidimensional de la materia prima.
- Etapa 4: se evaluará la reacción en función del pH disminuyendo y aumentando el pH a partir del desarrollado de forma natural por la biomasa.

A continuación, se evaluarán los parámetros a 4 para optimizar la producción de bioaceite en reactores discontinuos:

Tabla 3: *Parámetros para la optimización en la producción de bioaceite*

	Tiempo de reacción	Temperatura de reacción	pH
<i>Etapa 1</i>	Evaluar 4 condiciones	Fijado	Fijado
<i>Etapa 2</i>	Fijado	Evaluar 4 condiciones	Fijado
<i>Etapa 3</i>	Evaluar 3	Evaluar 4 condiciones	Fijado
<i>Etapa 4</i>	Optimizado	Optimizado	Evaluar 3 condiciones

Este Trabajo de Fin de Grado pertenece a la investigación realizada por el proyecto *Fastoil*, un subproyecto de una investigación conjunta que tiene por nombre *Solución global sostenible y rentable para la producción de biocombustible de alta calidad a partir de biomasa residual (SUGAI)* donde del bioaceite que se extrae por licuefacción hidrotermal, es utilizado por otros investigadores en otros subproyectos para finalmente la obtención de un posible nuevo biocombustible destinado para la aviación.

4. MATERIALES:

4.1. Biomasa de partida:

Se emplea N de Linde® (> 99,9 %), residuos de eucalipto suministrados por ENCE Energía y Celulosa S.A., que fueron suministrados húmedos y son una mezcla de variedades *Globulus* y *Nitens*, que posteriormente fueron secados y molidos por la empresa C.E.D.E.R (Centro de Desarrollo de Energías Renovables). Los residuos de pino al igual que el residuo de eucalipto, fue secado y molido por C.E.D.E.R. En cuanto al residuo de café, suministrado por Prosol Productos Solubles S.A., una parte húmedo y otra seco. Para la hidrólisis de la biomasa, una parte del residuo de café se molió en un molino de bolas.



Ilustración 11: *Biomásas iniciales, a la izquierda residuo de café y a la derecha residuo de pino*

4.2. Set up “Autoclave”:

El proceso de licuefacción hidrotermal se ha llevado a cabo en un reactor batch denominado “Autoclave”, un reactor de la marca *Autoclave Engineers* con una capacidad de 300 ml con un límite de presión de trabajo de 227 bar a 454 °C, que consta de una pala de agitación y en el cual se cargan y descargan los reactivos manualmente. El reactor funciona gracias a un sistema de control IB-50 de la marca *Iberfluid Instruments*. Un esquema del sistema se muestra en la Ilustración 11:

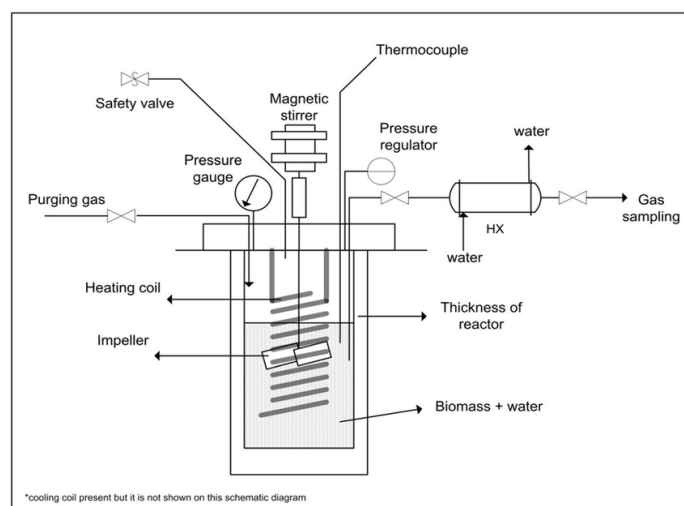
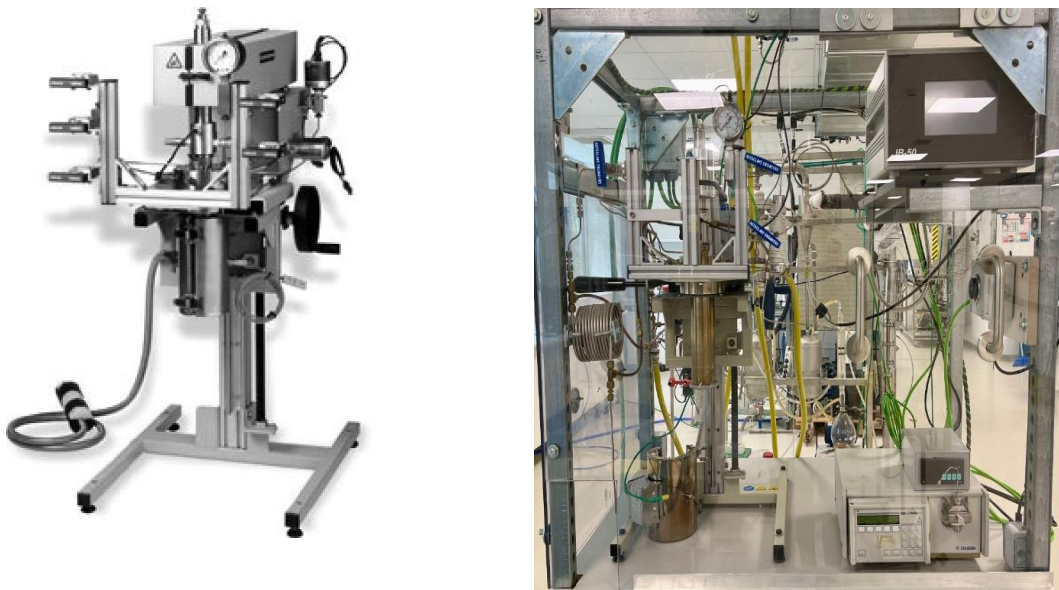


Ilustración 12: Imagen del reactor "Autoclave" y un esquema de su composición.

Este reactor “*Autoclave*” está compuesto de:

- Línea de entrada al sistema, por la que se introduce N gas, utilizado como para purgar el sistema y la bolsa de recogida de gases.
- Línea de purga.
- Manómetros para regular tanto la entrada de N gas como la línea de purga.
- Reactor tubular de alta presión rodeado de un sistema de calefacción extraíble de forma cilíndrica.
- Bobinas de refrigeración, tanto dentro del reactor para enfriar la muestra una vez finalizada la reacción, como fuera del sistema para enfriar el gas para su recogida.
- Agitador de palas en el interior del reactor para homogeneizar la muestra durante la reacción.
- Disco de ruptura metálico encargado de sellar herméticamente la parte móvil del reactor con la fija.

5. CARACTERIZACIÓN DE BIOMASAS:

Los siguientes protocolos corresponden a una modificación de la metodología del NREL (*National Renewable Energy Laboratory*) para la caracterización de materias primas de biomasa y productos intermedios del proceso:

5.1. Sólidos Totales y Sólidos Disueltos en Biomasa (NREL/TP-510-42621):

En este apartado se determinan el porcentaje de humedad o agua contenido en un líquido, sólido o una muestra lodosa, y el porcentaje de sólidos disueltos en una muestra líquida, los cuales no se realizaron, ya que solo era necesario calcular el porcentaje de humedad presente en la muestra.

Lo primero que se realizó fue previamente secar los platos de aluminio colocándolos en una estufa de secado a 105 °C durante un mínimo de 24 h. Una vez transcurrido ese tiempo se sacaron del horno y se colocaron en un desecador durante 10-15 min o hasta que estuviesen fríos para evitar la humedad ambiental y aislándolas para que estén en óptimas condiciones y evitar que se contaminen por agentes externos. Seguidamente se pesan los platos de aluminio y colocamos un máximo de 2 g de muestra en cada recipiente.

Una vez realizado todo, se vuelve a colocar el recipiente con la muestra en el horno a 105 °C durante 24 h, finalizado ese periodo de tiempo se colocan en el desecador durante 10-15 min y se pesa el recipiente con la muestra de nuevo para observar la variación en el peso de la muestra en condiciones ambientales con humedad y sin ella.

La siguiente tabla muestra los pesos de la biomasa antes del secado y después:

Tabla 4: Pesos de biomosas y recipientes para el cálculo del porcentaje de sólidos totales.

	Peso recipiente (g)	Peso biomasa (g)	Peso recip. + muestra (g)
<i>Eucalipto 1</i>	1.212	1.998	2.994
<i>Eucalipto 2</i>	1.209	2.002	2.991
<i>Pino 1</i>	1.209	2.002	3.070
<i>Pino 2</i>	1.209	2.012	3.096
<i>Café Húmedo 1</i>	1.191	1.996	1.667
<i>Café Húmedo 2</i>	1.205	2.002	1.695
<i>Café Seco 1</i>	1.211	2.008	3.084
<i>Café Seco 2</i>	1.199	1.999	3.150

El cálculo del porcentaje de los sólidos totales viene regido por la siguiente ecuación:

Ecuación 1: Ecuación para el cálculo del porcentaje de sólidos totales y porcentaje de humedad.

$$\% \text{ Sólidos Totales} = \frac{(\text{Peso}_{\text{recip. seco+muestra seca}}) - (\text{Peso}_{\text{recip. seco}})}{\text{Peso}_{\text{muestra recibida}}} \times 100$$

$$\% \text{ Humedad} = 100 - \% \text{ Sólidos Totales}$$

5.2. Determinación de Cenizas en Biomasa (NREL/TP-510-42622):

En este apartado se determina el porcentaje de materia inorgánica en una muestra.

Lo primero que se realizó fue previamente secar los crisoles colocándolos en una mufla a 575 °C durante un mínimo de 24 h. Una vez transcurrido ese tiempo se sacaron de la mufla con cuidado y con ayuda de guantes y pinzas y se colocaron en un horno de secado a 105 °C durante 1h y seguidamente pasado ese tiempo se colocan en un desecador durante un tiempo de 1h o hasta que estuviesen fríos para evitar la humedad ambiental y aislándolas para que estén en óptimas condiciones y evitar que se contaminen por agentes externos. Seguidamente se pesan los crisoles.

Al mismo tiempo se debe hacer un pretratamiento de la biomasa o muestra, a la que debemos de previamente secar colocándola en un recipiente de aluminio e introducir en el horno de secado a 105 °C durante un mínimo de 24 h y seguidamente dejarla enfriar durante 10-15 min en un desecador.

Una vez realizado todo, se vuelven a colocar los crisoles con la muestra en una mufla a 575 °C durante un mínimo de 24 h. Una vez transcurrido ese tiempo se sacaron de la mufla con cuidado y se colocaron en un horno de secado a 105 °C durante 1 h y seguidamente pasado ese tiempo se colocan en un desecador durante un tiempo de 1 h o hasta que estuviesen fríos. Seguidamente se pesan los crisoles con la ceniza y observamos la variación de peso entre la muestra inicial y la ceniza resultante para determinar su porcentaje.

La siguiente tabla muestra los pesos de la biomasa antes de la calcinación y la ceniza obtenida después:

Tabla 5: Pesos de biomاسas y crisoles para el cálculo del porcentaje de ceniza.

	Peso crisol (g)	Peso biomasa seca (g)	Peso crisol + ceniza (g)
<i>Eucalipto 1</i>	64.162	1.972	64.178
<i>Eucalipto 2</i>	64.800	1.796	64.814
<i>Pino 1</i>	68.555	2.007	68.563
<i>Pino 2</i>	65.948	1.671	65.957
<i>Café 1</i>	64.545	1.997	64.562
<i>Café 2</i>	63.927	1.974	63.938

El cálculo del porcentaje de materia inorgánica viene regido por la siguiente ecuación:

Ecuación 2: Ecuación para el cálculo del porcentaje de materia inorgánica presente.

$$\% \text{ Cenizas} = \frac{(\text{Peso}_{\text{crisol+ceniza}}) - (\text{Peso}_{\text{crisol seco}})}{\text{Peso}_{\text{muestra seca}}} \times 100$$

5.3. Carbohidratos Estructurales y Lignina Insoluble (NREL/TP-510-42618):

El método NREL para la determinación de carbohidratos estructurales en la biomasa implica una hidrólisis ácida que descompone los polímeros de carbohidratos (como celulosa y hemicelulosa) en sus monómeros constituyentes. Aquí se detalla lo que ocurre con los principales monosacáridos resultantes de esta hidrólisis: xilosa, arabinosa y glucosa.

Se debe hacer un pretratamiento de la biomasa o muestra, a la que debemos de previamente secar colocándola en un recipiente de aluminio e introducir en el horno de secado a 105 °C durante un mínimo de 24 h y seguidamente dejarla enfriar durante 10-15 min en un desecador.

Al mismo tiempo lo que se realizó fue previamente secar los crisoles base y filtrantes colocándolos en una mufla a 575 °C durante un mínimo de 24 h. Una vez transcurrido ese tiempo se sacaron de la mufla con cuidado y con ayuda de guantes y pinzas y se colocaron en un horno de secado a 105 °C durante 1 h y seguidamente pasado ese tiempo se colocan en un desecador durante un tiempo de 1 h o hasta que estuviesen fríos para evitar la humedad ambiental y aislándolas para que estén en óptimas condiciones y evitar que se contaminen por agentes externos. Seguidamente se pesan los crisoles.

- *Preparación de SRS (sugar recovery standards):*

Lo primero que debemos saber son los azúcares que debemos tener en cuenta para utilizarlos como estándares, siendo D-(+)glucosa, L-(+)arabinosa y D-(+)xilosa, tomando aproximadamente 0.05 g de cada azúcar en un embudo de pesaje y posteriormente trasvasados a un tubo de presión. Seguidamente se adicionan 50 g de H₂O MiliQ y 3 g de H₂SO₄ al 72 % previamente preparado.

Tomamos 10ml de la disolución preparada en el tubo de presión y se recoge en un tubo Falcon, el cual se introduce en la nevera. El tubo de presión se reserva para su posterior hidrólisis ácida.

- *Hidrólisis ácida:*

Pesamos aproximadamente 0.3 g de cada biomasa por duplicado que ya han sido sometidas al tratamiento de previamente secado y 4.92 g de H₂SO₄ al 72 % en cada tubo de presión para cada biomasa y seguidamente los introducimos en un baño de agua a 30 °C durante 1 h.

A continuación, transcurrido el tiempo de 1 h del baño de agua, se añaden 84 g de H₂O MiliQ en cada tubo de presión para cada una de las biomasas y se introducen ahora en un baño de silicona a 120 °C durante 1 h. Junto con los tubos de presión de cada biomasa también introducimos al baño de silicona el tubo de presión con la disolución SRS previamente preparada.

Una vez terminados los tiempos de baño de los tubos de presión, se dejan enfriar a temperatura ambiente.

- *Lignina insoluble:*

Una vez enfriados todos los tubos de presión con las biomásas, adaptamos el papel del filtro al tamaño del crisol filtrante y mediante succión separamos el sólido del líquido, recogemos el líquido del Kitasato y lo guardamos en tubos Falcons para su posterior análisis. El líquido del tubo de presión que contenía el SRS, una vez enfriado se trasvasa al tubo Falcon, ya que no contiene ningún sólido.

Ahora con los sólidos, una vez filtrados se lavan con aproximadamente 300ml de agua desionizada hasta pH neutro y se coloca el crisol filtrante junto con la muestra y el papel de filtro y el crisol base en un horno de secado a 105 °C durante 24 h.

En los crisoles previamente tratados, una vez pasadas las 24 h de secado de la muestra y el papel de filtro, se colocan los crisoles con la muestra y el papel de filtro en una mufla a 575 °C durante un mínimo de 24 h. Una vez transcurrido ese tiempo se sacaron de la mufla con cuidado y se colocaron en un horno de secado a 105 °C durante 1 h y seguidamente pasado ese tiempo se colocan en un desecador durante un tiempo de 1 h o hasta que estuviesen fríos. Seguidamente se pesan los crisoles con la ceniza y observamos la variación de peso entre la muestra inicial y la ceniza resultante para determinar su porcentaje.

- *Carbohidratos estructurales:*

Tomamos la alícuota de 10 ml de SRS que previamente habíamos guardado en la nevera y la trasvasamos a un vial de 20 ml, y hacemos lo mismo con los líquidos que habíamos guardado en tubos Falcon una vez realizados los filtrados. Medimos los pH de los viales con papel indicador y observamos que tenemos el pH muy ácido, por lo que lo neutralizamos hasta un pH de 6-7 añadiendo en pequeñas porciones CaCO_3 ayudándonos con el papel indicador para saber cuándo se ha neutralizado el líquido. Una vez neutralizados, lo filtramos con la ayuda de jeringuillas de 2 ml y filtros de jeringuilla de 0.2 μm de tamaño de poro y lo añadimos en los viales de HPLC. Analizamos los resultados obtenidos en el HPLC utilizando una columna Shodex.

Tabla 6: Pesos de los patrones para la preparación de la disolución SRS.

	Patrón (g)	H ₂ O (g)	H ₂ SO ₄ 72% (g)
<i>D-(+)Xilosa</i>	0.055		
<i>L-(+)Arabinosa</i>	0.056	50.506	3.074
<i>D-(+)Glucosa</i>	0.056		

Tabla 7: Tabla con los pesos para la realización de la hidrólisis ácida y la lignina insoluble.

Tipo muestra	Cantidad (g) (105°C, 24h)	H ₂ SO ₄ (g) Baño H ₂ O 30°C	H ₂ O (g) Baño silicona 120°C	Peso crisol filtrante (g)	Peso crisol base (g)	Peso papel filtrante (g)	P(crisol filtrante + muestra húmeda) (g)	P(crisol filtrante + muestra seca) (g)	P(crisol filtrante + ceniza) (g)
<i>Eucalipto 1</i>	0.298	4.931	84.909	36.949	60.793	0.041	37.183	37.075	36.951
<i>Eucalipto 2</i>	0.312	5.079	84.675	38.532	59.869	0.040	38.921	38.690	38.537
<i>Pino 1</i>	0.311	5.067	84.316	35.372	59.611	0.044	35.923	35.547	35.378
<i>Pino 2</i>	0.330	4.959	84.816	40.855	60.974	0.040	41.339	41.022	40.861
<i>Café 1</i>	0.300	4.992	84.829	40.616	62.998	0.044	41.166	40.845	40.649
<i>Café 2</i>	0.302	5.135	84.839	37.063	63.365	0.041	37.520	37.252	37.071

El cálculo de la lignina insoluble y los carbohidratos estructurales vienen regidos por las siguientes ecuaciones:

Ecuación 3: Porcentaje de lignina insoluble ácida.

$$\% \text{ Lignina Insoluble} = \frac{(\text{Peso}_{\text{crisol+muestra}}) - (\text{Peso}_{\text{crisol+cenizas}})}{\text{Peso}_{\text{muestra seca}}} \times 100$$

Ecuación 4: Ecuación del porcentaje de carbohidrato estructural en la muestra.

$$\% \text{ Carbohidrato} = \frac{\text{Concentración}_{\text{HPLC}} \left(\frac{\text{g}}{\text{Kg}} \right)}{\text{Concentración}_{\text{antes de hidólisis SRS}} \left(\frac{\text{g}}{\text{Kg}} \right)} \times 100$$

Los factores de dilución debido a las pérdidas que existen en la hidrólisis ácida son 0.90 para la glucosa (celulosa) y 0.88 para xilosa y arabinosa (hemicelulosa)[36].

Ecuación 5: Ecuación de la concentración ajustada

$$C_x \left(\frac{\text{g}}{\text{Kg}} \right) = \frac{C_{\text{HPLC}} \left(\frac{\text{g}}{\text{Kg}} \right) \times \text{Factor dilución}}{\% \text{ Carbohidrato} / 100}$$

En la siguiente tabla se recogen las concentraciones de los carbohidratos antes de la hidrólisis:

Tabla 8: Concentraciones de patrón antes de la hidrólisis

	Patrón (g)	H ₂ O (g)	H ₂ SO ₄ 72% (g)	Concentración (g/Kg)
<i>D-(+)Xilosa</i>	0.055			1.023
<i>L-(+)Arabinosa</i>	0.056	50.506	3.074	1.042
<i>D-(+)Glucosa</i>	0.056			1.042

6. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL:

En cuanto al proceso desde que partimos de la biomasa inicial hasta la obtención final del bioaceite se comprende mejor a través del diagrama de flujo que aparece a continuación:

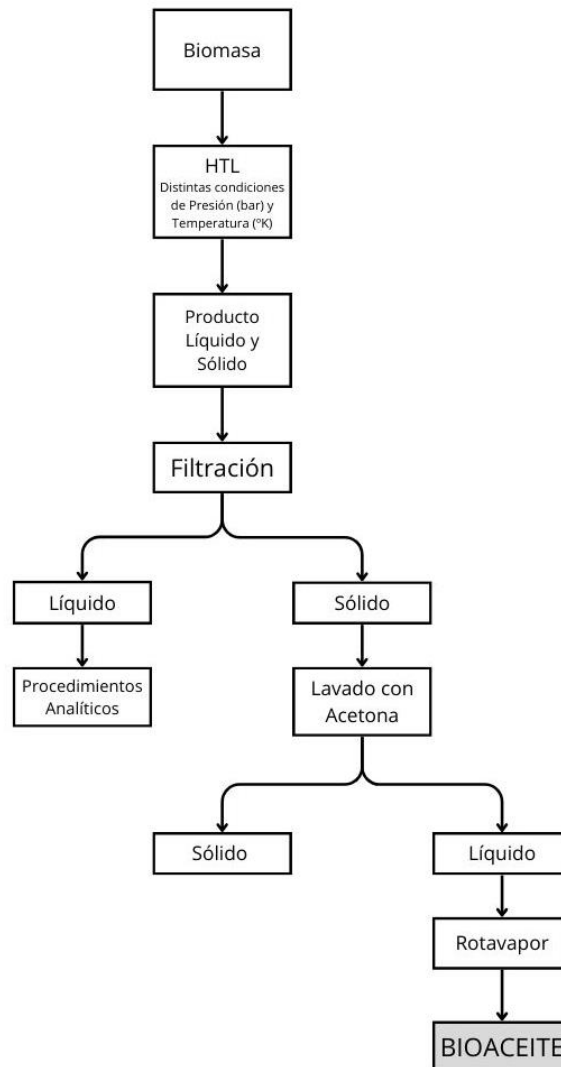


Ilustración 13: Diagrama de flujo del proceso experimental de obtención de bioaceite.

Partiendo de la biomasa inicial, el primer paso es hacer una disolución al 12 % de biomasa de 150 ml, por lo cual debemos pesar 18 g de biomasa y 132 g de H₂O tipo III (desionizada). Se añade en el interior del reactor, al cual hay que aplicar una fina capa de grasa de cobre sobre la parte superior y en el disco de ruptura para que las uniones queden perfectamente selladas. Una vez hecho esto, se coloca el reactor sobre el sistema y se aprieta con seis tornillos para su fijación.

Seguidamente se suministra al interior gas N, encargado de ver si hay alguna fuga en las uniones y también de purgar las bolsas de recogida del gas tras la reacción.

Una vez visto que no hay fugas, se establecen las condiciones de trabajo, siendo las mismas para cada biomasa, estableciendo unos parámetros de temperatura en el controlador IB-50 y registrando el tiempo de reacción una vez llegado al valor de temperatura deseado:

Tabla 9: Número total de experiencias para cada biomasa.

<i>Experiencia</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>
1	60	150
2	90	
3	60	200
4	90	
5	0	250
6	15	
7	30	
8	60	
9	45	300
10	60	
11	45 (pH=3)	
12	45 (pH=12)	350
13	45	
14	60	

Para las experiencias con pH=3 se añade una cantidad de H₂SO₄ al 72% y para pH=12 una cantidad de NaOH, todo ello controlado en un medidor de pH.

Se verifica periódicamente que no existan fugas y que la presión en el interior sea la correcta durante la reacción, atendiendo a la tabla de vapor saturado:

Tabla 10: Valores de temperatura con sus respectivos valores de presión de vapor saturado

Temperatura (°C)	Presión vapor saturado (bar)
150	3.75
200	14.53
250	38.75
300	84.86
350	164.28

Al finalizar el tiempo de reacción se retira el sistema de calefacción con cuidado y con ayuda de unos guantes protectores y se enfría el reactor a través de una “camisa” de frío, compuesta por un líquido refrigerante que rodea el reactor y ayuda a bajar su temperatura de manera más rápida.

Cuando la temperatura en el interior del reactor disminuye hasta un valor de 50 °C se recoge el gas que se ha liberado tras la reacción.

Teniendo ya el producto de reacción como una mezcla de sólido y líquido, es separado cada fase por filtración en embudo Büchner y Kitasato, teniendo la fase acuosa, por un lado, y al sólido se le somete a una extracción de todos los compuestos de interés mediante acetona pura en el sistema de filtración anterior. Después de la extracción, se utilizan grandes cantidades de acetona que deben ser eliminadas en un rotavapor y se obtiene la fase oleosa o bioaceite.

El bioaceite tiene una alta viscosidad, por lo que la destilación del rotavapor no va a ser completa, se deja una pequeña porción de acetona para poder retirarlo del matraz con facilidad, y se elimina ese excedente de acetona a través de un liofilizador.

6.1. Análisis de productos obtenidos:

Los productos obtenidos mediante la licuefacción hidrotermal se muestran en las Ilustraciones 14 y 15, donde se muestran las fases oleosas y las fases acuosas respectivamente. La caracterización de los componentes existentes en cada fases se describen en los siguientes apartados.

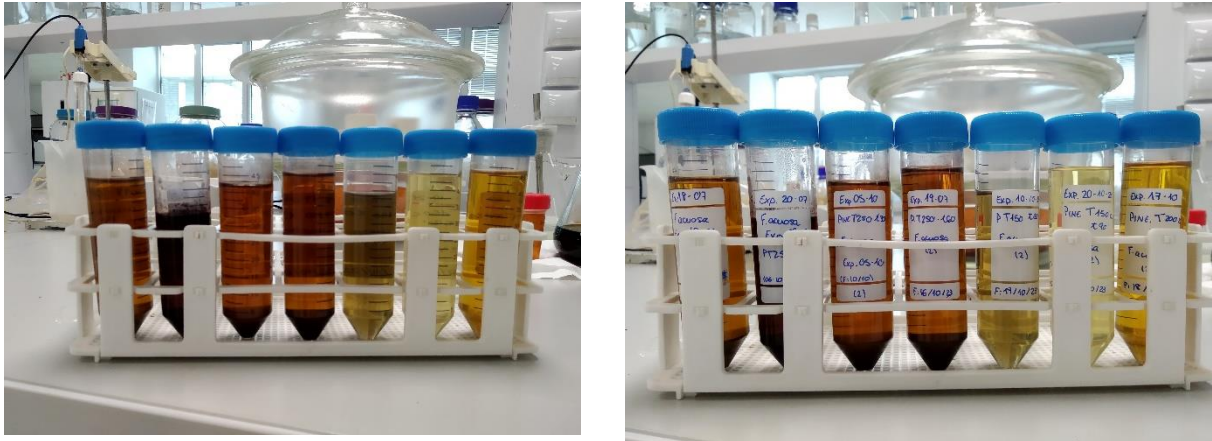


Ilustración 14: Imágenes correspondientes a la fase acuosa de varias experiencias de HTL teniendo como biomasa café.

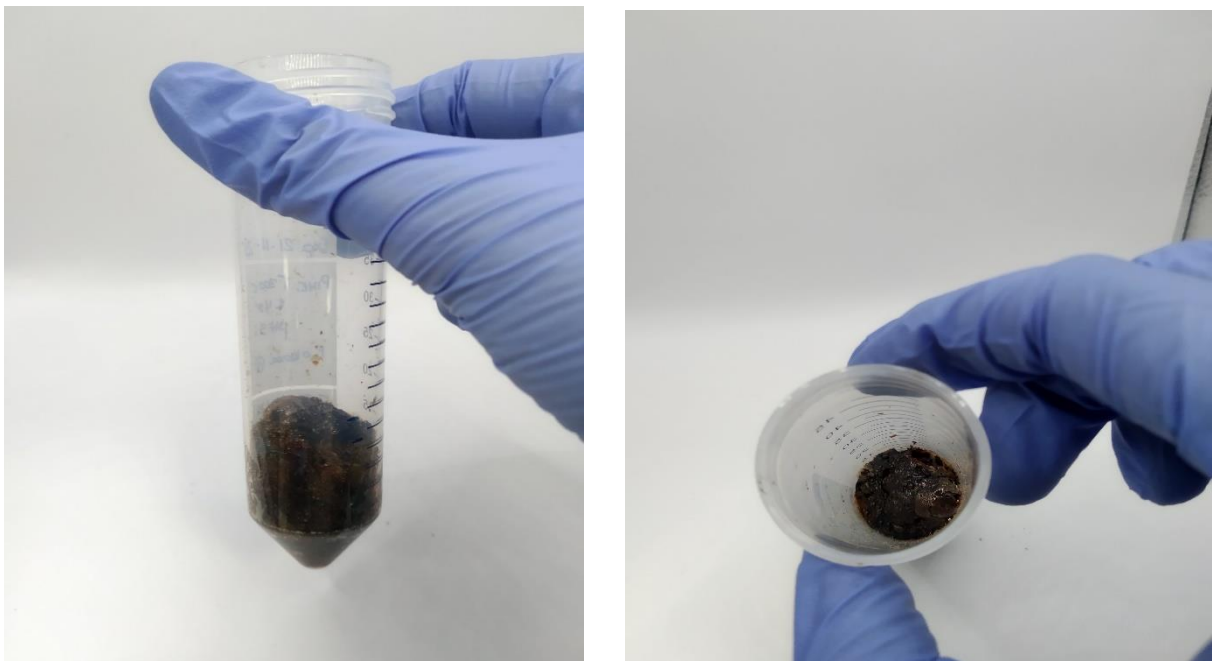


Ilustración 15: Imágenes correspondientes a la fase oleosa de una experiencia de HTL teniendo como biomasa café.

7. ANÁLISIS DE RESULTADOS:

Durante el proceso de HTL, la biomasa se descompone en varias fracciones, incluyendo biocrudo, gases, agua y sólidos (char). Para evaluar el impacto ambiental de este proceso, es importante analizar la distribución del carbono en los productos resultantes.

- *Biocrudo:*

Es el principal producto de interés, un aceite viscoso que puede ser refinado para producir biocombustibles y productos químicos. El biocrudo contiene una cantidad significativa de carbono debido a la alta concentración de compuestos orgánicos. Dependiendo de la biomasa de partida y las condiciones del proceso, puede contener entre 50% y 80% del carbono original de la biomasa.

- *Gases:*

Los gases producidos incluyen CO₂, CO, CH₄ y otros hidrocarburos ligeros. Estos gases pueden contener entre 5% y 15% del carbono original de la biomasa. El CO₂ es generalmente el componente dominante.

- *Fase Acuosa:*

El agua resultante del proceso de HTL contiene compuestos orgánicos solubles como ácidos orgánicos, alcoholes, cetonas y azúcares. Esta fase puede retener entre 10% y 30% del carbono original de la biomasa, dependiendo de la biomasa utilizada y las condiciones de reacción.

- *Char (sólidos):*

Los sólidos son principalmente residuos carbonosos y cenizas que no se convierten en biocrudo o gases. El char puede contener entre 5% y 20% del carbono original de la biomasa, a menudo en forma de carbono recalcitrante y cenizas inorgánicas.

La distribución específica del carbono depende de varios factores, como los diferentes tipos de biomasa (como algas, residuos agrícolas, residuos urbanos) tienen diferentes composiciones químicas que afectan la distribución del carbono y las condiciones del proceso, temperatura, presión, tiempo de residencia y la presencia de catalizadores pueden influir en la eficiencia de la conversión y la distribución del carbono.

En cuanto a los productos obtenidos, a continuación, se muestra una tabla comparativa con el % Carbono presente en todos los productos finales tras la licuefacción hidrotermal:

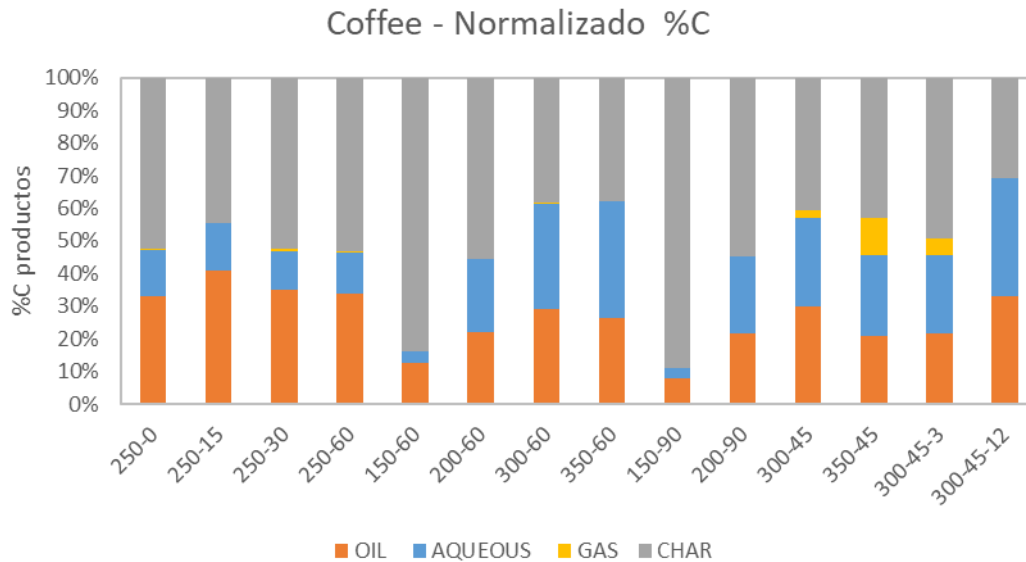


Ilustración 16: Tabla comparativa de todas las experiencias de café indicando el % C en los productos.

A través de los resultados podemos afirmar que las experiencias a 250 °C a diversos tiempos han producido una mayor cantidad de bioaceite en comparación con el resto de las experiencias, dando cuenta que a esa temperatura el rendimiento del proceso tiene un valor mayor, lo cual indica una mayor eficiencia del proceso y un uso óptimo de la materia prima.

Entre las biomásas estudiadas, el pino y el eucalipto tienen una mayor eficiencia de conversión, debido a su alto contenido en lignina, pero el café es una muy buena opción sostenible y económica cuando se aprovechan los residuos industriales.

7.1. Análisis Caracterización de Biomosas:

En este apartado se analizan los resultados obtenidos tras realizar y aplicar los métodos NREL a las diferentes biomosas utilizadas.

7.1.1. Análisis de Sólidos Totales y Sólidos Disueltos en Biomasa (NREL/TP-510-42621):

Tabla 11: Tabla de resultados del análisis de Sólidos Totales y Humedad.

	Peso recipiente (g)	Peso biomasa (g)	Peso recip. + muestra (g)	% Sólidos Totales	% Humedad
<i>Eucalipto 1</i>	1.212	1.998	2.994	89.19	10.81
<i>Eucalipto 2</i>	1.209	2.002	2.991	89.02	10.98
<i>Pino 1</i>	1.209	2.002	3.070	92.96	7.04
<i>Pino 2</i>	1.209	2.012	3.096	93.79	6.21
<i>Café Húmedo 1</i>	1.191	1.996	1.667	23.85	76.15
<i>Café Húmedo 2</i>	1.205	2.002	1.695	24.48	75.52
<i>Café Seco 1</i>	1.211	2.008	3.084	93.28	6.72
<i>Café Seco 2</i>	1.199	1.999	3.150	94.6	5.4

A partir de la tabla anterior podemos observar que la biomasa que contiene un mayor porcentaje de agua es el café húmedo, como ya indicábamos nombrándola, seguido del eucalipto y finalmente teniendo unos valores muy similares, el café seco y el pino.

7.1.2. Análisis de Determinación de Cenizas en Biomasa (NREL/TP-510-42622):

Tabla 12: Tabla de resultados del análisis de la determinación de cenizas.

	Peso crisol (g)	Peso biomasa seca (g)	Peso crisol + ceniza (g)	% Cenizas
<i>Eucalipto 1</i>	64.162	1.972	64.178	0.811
<i>Eucalipto 2</i>	64.800	1.796	64.814	0.800
<i>Pino 1</i>	68.555	2.007	68.563	0.400
<i>Pino 2</i>	65.948	1.671	65.957	0.540
<i>Café 1</i>	64.545	1.997	64.562	0.851
<i>Café 2</i>	63.927	1.974	63.938	0.560

Como podemos observar en los resultados de la tabla la biomasa inicial con un porcentaje mayor de ceniza es el eucalipto en sus dos muestras, seguidamente el café con un valor muy similar en una muestra y por último el pino. Si lo comparamos con los valores del análisis de Sólidos Totales y Humedad tiene una correlación, a mayor porcentaje de humedad, mayor cantidad de agua que será evaporada en la calcinación y por tanto una menor cantidad de materia inorgánica presente en las cenizas.

7.1.3. Análisis de Carbohidratos Estructurales y Lignina Insoluble (NREL/TP-510-42618):

El análisis de la lignina insoluble la calculamos con los datos obtenidos de la Tabla 7, pero el cálculo de los carbohidratos estructurales es más tedioso, ya que tras la hidrólisis ácida se analizó cada producto mediante HPLC con columna Shodex, conocida por su alta eficacia en la separación de carbohidratos, polímeros y otros compuestos solubles en agua. Calculamos la concentración de cada carbohidrato a través de los cromatogramas a continuación descritos.

Tabla 13: Tabla de resultados del análisis de la determinación de lignina insoluble.

Tipo muestra	Cantidad (g) (105°C, 24h)	H_2SO_4 (g)	H_2O (g)	Peso crisol filtrante (g)	Peso crisol base (g)	Peso papel filtrante (g)	$P(\text{crisol filtrante} + \text{muestra húmeda})$ (g)	$P(\text{crisol filtrante} + \text{muestra seca})$ (g)	$P(\text{crisol filtrante} + \text{ceniza})$ (g)	% Lignina Insoluble
		Baño H_2O 30°C	Baño silicon a 120°C							
<i>Eucalipto 1</i>	0.298	4.931	84.909	36.949	60.793	0.041	37.183	37.075	36.951	41.610
<i>Eucalipto 2</i>	0.312	5.079	84.675	38.532	59.869	0.040	38.921	38.690	38.537	49.038
<i>Pino 1</i>	0.311	5.067	84.316	35.372	59.611	0.044	35.923	35.547	35.378	54.340
<i>Pino 2</i>	0.330	4.959	84.816	40.855	60.974	0.040	41.339	41.022	40.861	48.788
<i>Café 1</i>	0.300	4.992	84.829	40.616	62.998	0.044	41.166	40.845	40.649	65.334
<i>Café 2</i>	0.302	5.135	84.839	37.063	63.365	0.041	37.520	37.252	37.071	59.934

Tras los resultados obtenidos podemos afirmar que la biomasa que tiene un mayor porcentaje de lignina en su composición es el café, biomasa con la que vamos a interpretar todos los procedimientos analíticos tras su HTL.

- Carbohidratos estructurales:

Para la determinación del porcentaje de carbohidratos estructurales previamente hemos realizado curvas de calibrado con los estándares de glucosa, xilosa y arabinosa, determinando que tienen unos tiempos de retención de 9.54 min, 10.02 min y 10.75 min respectivamente.

Las rectas de calibrado para los patrones se han realizado con 5, 15, 25, 35 y 50 μL de disoluciones de patrón diluidas, siendo estas las ecuaciones de la recta:

$$\text{Glucosa: } y = 0.0338x - 0.0924 \quad [\text{Glucosa}]_i = 15.02 \text{ g/Kg}$$

$$\text{Xilosa: } y = 0.0347x + 0.0263 \quad [\text{Xilosa}]_i = 15.02 \text{ g/Kg}$$

$$\text{Arabinosa: } y = 0.0354x - 0.0765 \quad [\text{Arabinosa}]_i = 14.96 \text{ g/Kg}$$

Siendo x la concentración (g/Kg) e y es el área del pico ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$), y a partir de ellos calculamos la concentración del carbohidrato, realizando el ajuste de área relativa dividiendo el valor que tomamos de área entre el valor más alto de área de la concentración del patrón:

Ecuación 6: Cálculo de la concentración en HPLC

$$\text{Concentración } \left(\frac{\text{g}}{\text{Kg}}\right) = \frac{\text{Área pico } (\mu\text{V} \cdot \text{sec})}{\text{Pendiente recta } (\mu\text{V} \cdot \text{sec} \cdot \text{Kg} \cdot \text{g}^{-1}) - \text{Área pico con mayor valor patrón}}$$

Las siguientes Ilustraciones 16 y 17 nos indican el cromatograma entre las disoluciones de SRS antes de la hidrólisis y tras la hidrólisis:

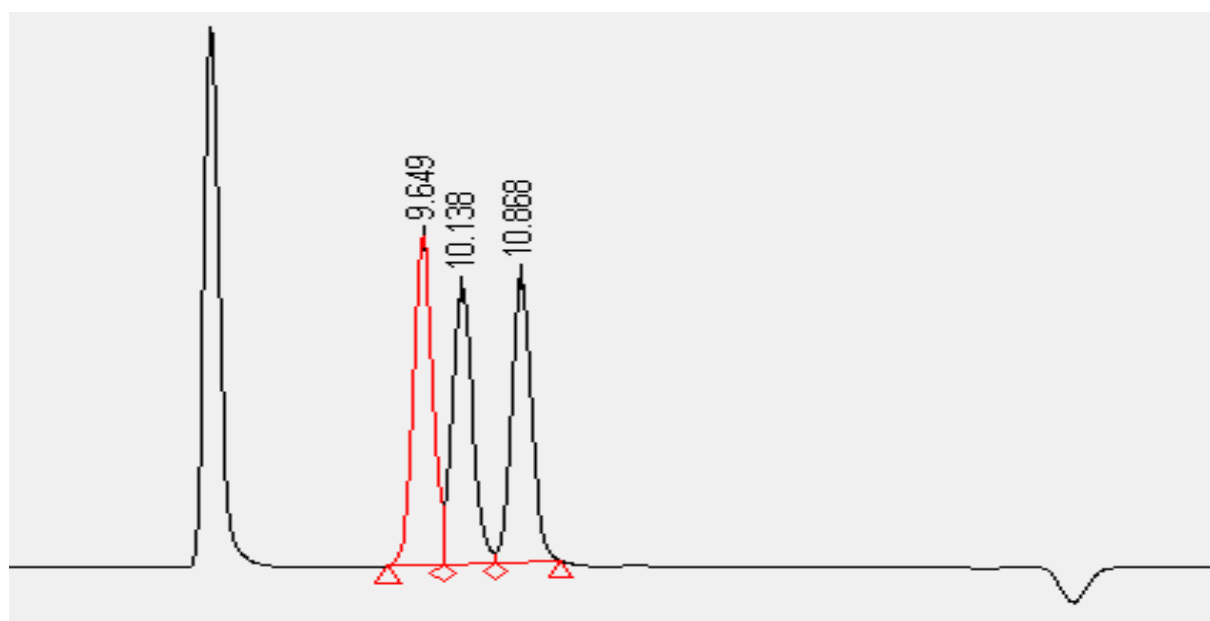


Ilustración 17: Cromatograma correspondiente al SRS después de la hidrólisis ácida.

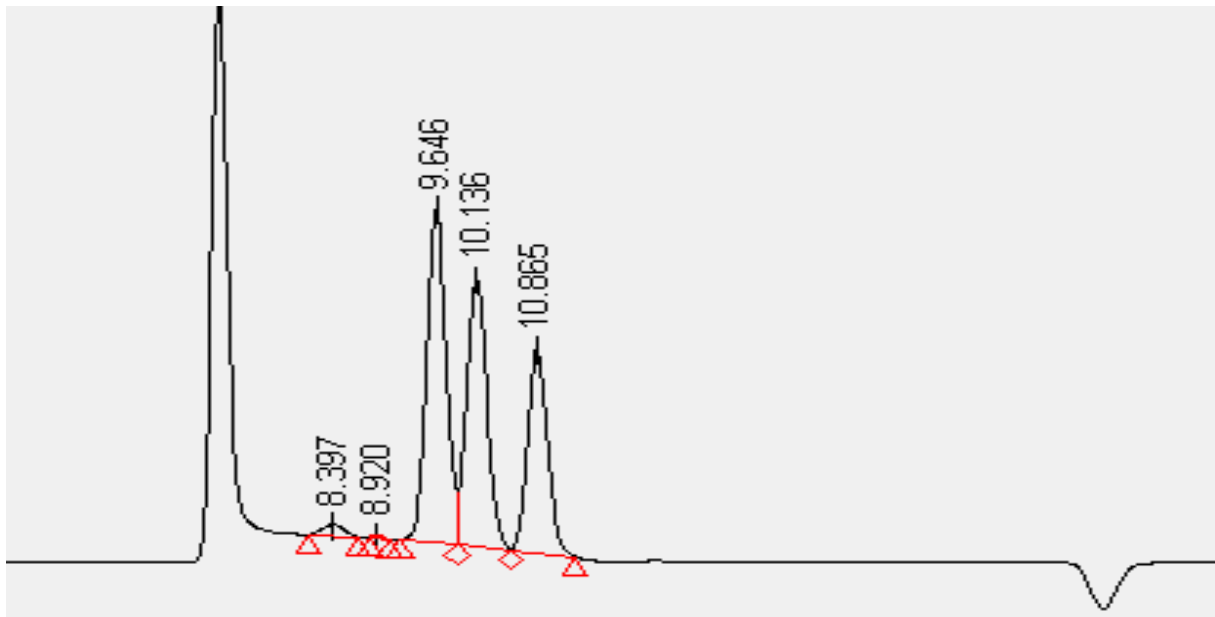


Ilustración 18: Cromatograma correspondiente al SRS antes de la hidrólisis ácida.

Como podemos observar, las tres señales de xilosa, glucosa y arabinosa se identifican con facilidad, pero antes del calentamiento observamos una señal nueva con un tiempo de retención de 8.397 min que se ha identificado como celobiosa, un disacárido compuesto por dos unidades de glucosa unidas por un enlace $\beta(1\rightarrow4)$, puede aparecer transitoriamente durante la hidrólisis ácida de la celulosa[37].

En la Tabla 14 podemos observar las concentraciones de cada monosacárido que se ha calculado de SRS después de la hidrólisis, ya que antes están calculadas teóricamente:

Tabla 14: Tabla correspondiente a la hidrólisis de SRS

SRS	Tr (min)	Área pico ($\mu V \cdot sec$)	% Área	Pendiente recta ($\mu V \cdot sec \cdot Kg \cdot g^{-1}$)	Concentración ($g \cdot Kg^{-1}$)	% Carbohidrato	Concentración ajustada ($g \cdot Kg^{-1}$)
Glucosa	9.649	275906	35.72	0.0338	1.00	95.97	0.94
Xilosa	10.138	244803	31.69	0.0347	1.08	105.57	0.92
Arabinosa	10.868	251795	32.59	0.0354	1.08	103.65	0.94

A continuación, se muestran tablas para cada biomasa que hemos hidrolizado, mientras que los cromatogramas los encontramos en los Anexos. Si analizamos lo sucedido vamos a poder observar que, de la celulosa y hemicelulosa presente en cada biomasa, van a descomponerse en sus monómeros constituyentes. De la celulosa, los enlaces $\beta(1\rightarrow4)$ se rompen, liberando moléculas de glucosa, y de la hemicelulosa ocurre algo muy similar, se rompen los enlaces $\beta(1\rightarrow4)$ en xilanos (polímero de xilosas), liberando xilosa y ramificaciones de arabinosa[38].

Tabla 15: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Eucalipto 1.

<i>Eucalipto 1</i>	<i>Tr</i> (min)	<i>Área pico</i> ($\mu V \cdot sec$)	<i>%</i> <i>Área</i>	<i>Pendiente recta</i> ($\mu V \cdot sec \cdot Kg \cdot g^{-1}$)	<i>Concentración</i> ($g \cdot Kg^{-1}$)	<i>%</i> <i>Carbohidrato</i>
<i>Glucosa</i>	9.758	218013	62.62	0.0338	0.79	75.82
<i>Xilosa</i>	10.250	103389	29.70	0.0347	0.45	43.99
<i>Arabinosa</i>	-	-	-	-	-	-

Tabla 16: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Eucalipto 2.

<i>Eucalipto 2</i>	<i>Tr</i> (min)	<i>Área pico</i> ($\mu V \cdot sec$)	<i>%</i> <i>Área</i>	<i>Pendiente recta</i> ($\mu V \cdot sec \cdot Kg \cdot g^{-1}$)	<i>Concentración</i> ($g \cdot Kg^{-1}$)	<i>%</i> <i>Carbohidrato</i>
<i>Glucosa</i>	9.650	167834	58.71	0.0338	0.61	58.54
<i>Xilosa</i>	10.138	95951	33.57	0.0347	0.42	41.06
<i>Arabinosa</i>	-	-	-	-	-	-

Tras los resultados obtenidos de la biomasa de eucalipto, podemos afirmar que tras la hidrólisis ácida las ramificaciones de arabinosa que deberían ser identificadas no aparecen, con lo cual se puede interpretar que la concentración tiene un valor muy pequeño. Aparece una nueva señal muy desplazada a la derecha de ác. acético que la calibramos anteriormente con un tr de 14.393 min.

Tabla 17: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Pino 1.

<i>Pino 1</i>	<i>Tr</i> (min)	<i>Área pico</i> ($\mu V \cdot sec$)	<i>%</i> <i>Área</i>	<i>Pendiente recta</i> ($\mu V \cdot sec \cdot Kg \cdot g^{-1}$)	<i>Concentración</i> ($g \cdot Kg^{-1}$)	<i>%</i> <i>Carbohidrato</i>
<i>Glucosa</i>	9.814	229398	59.98	0.0338	0.83	79.65
<i>Xilosa</i>	10.291	133859	35.00	0.0347	0.59	57.67
<i>Arabinosa</i>	11.040	5743	1.50	0.0354	0.02	1.92

Tabla 18: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Pino 2.

<i>Pino 2</i>	<i>Tr</i> (min)	<i>Área pico</i> ($\mu V \cdot sec$)	<i>%</i> <i>Área</i>	<i>Pendiente recta</i> ($\mu V \cdot sec \cdot Kg \cdot g^{-1}$)	<i>Concentración</i> ($g \cdot Kg^{-1}$)	<i>%</i> <i>Carbohidrato</i>
<i>Glucosa</i>	9.652	274733	60.82	0.0338	1.00	95.97
<i>Xilosa</i>	10.122	150872	33.40	0.0347	0.66	64.52
<i>Arabinosa</i>	10.862	9163	2.03	0.0354	0.04	3.84

Tomando la biomasa de pino ahora a analizar, podemos afirmar que en esta biomasa las ramificaciones de arabinosa que en esta biomasa si han podido identificarse tienen una mayor concentración con respecto a la biomasa de eucalipto, por consiguiente, afirmamos que tiene una mayor cantidad de hemicelulosa en su estructura.

Tabla 19: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Café 1.

<i>Café 1</i>	<i>Tr</i> (min)	<i>Área pico</i> ($\mu V \cdot sec$)	<i>%</i> <i>Área</i>	<i>Pendiente recta</i> ($\mu V \cdot sec \cdot Kg \cdot g^{-1}$)	<i>Concentración</i> ($g \cdot Kg^{-1}$)	<i>%</i> <i>Carbohidrato</i>
<i>Glucosa</i>	9.644	105050	44.41	0.0338	0.38	36.47
<i>Xilosa</i>	10.101	127433	53.85	0.0347	0.56	54.74
<i>Arabinosa</i>	-	-	-	-	-	-

Tabla 20: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Café 2.

<i>Café 2</i>	<i>Tr</i> (min)	<i>Área pico</i> ($\mu V \cdot sec$)	<i>%</i> <i>Área</i>	<i>Pendiente recta</i> ($\mu V \cdot sec \cdot Kg \cdot g^{-1}$)	<i>Concentración</i> ($g \cdot Kg^{-1}$)	<i>%</i> <i>Carbohidrato</i>
<i>Glucosa</i>	9.675	146848	45.23	0.0338	0.53	50.86
<i>Xilosa</i>	10.131	168389	51.87	0.0347	0.74	72.34
<i>Arabinosa</i>	-	-	-	-	-	-

La última biomasa para analizar es el café, que al igual que en el pino, las ramificaciones de arabinosa tras la hidrólisis no son observadas en su análisis por HPLC, teniendo una concentración a nivel de trazas. También observamos que el porcentaje de xilosa es mayor, lo que indica que tiene un mayor porcentaje de hemicelulosa.

7.2. Perfil de Temperatura y Presión del proceso de HTL:

El análisis del perfil de temperatura y presión en la licuefacción hidrotermal es crucial para optimizar el rendimiento del proceso y garantizar la eficiencia energética.

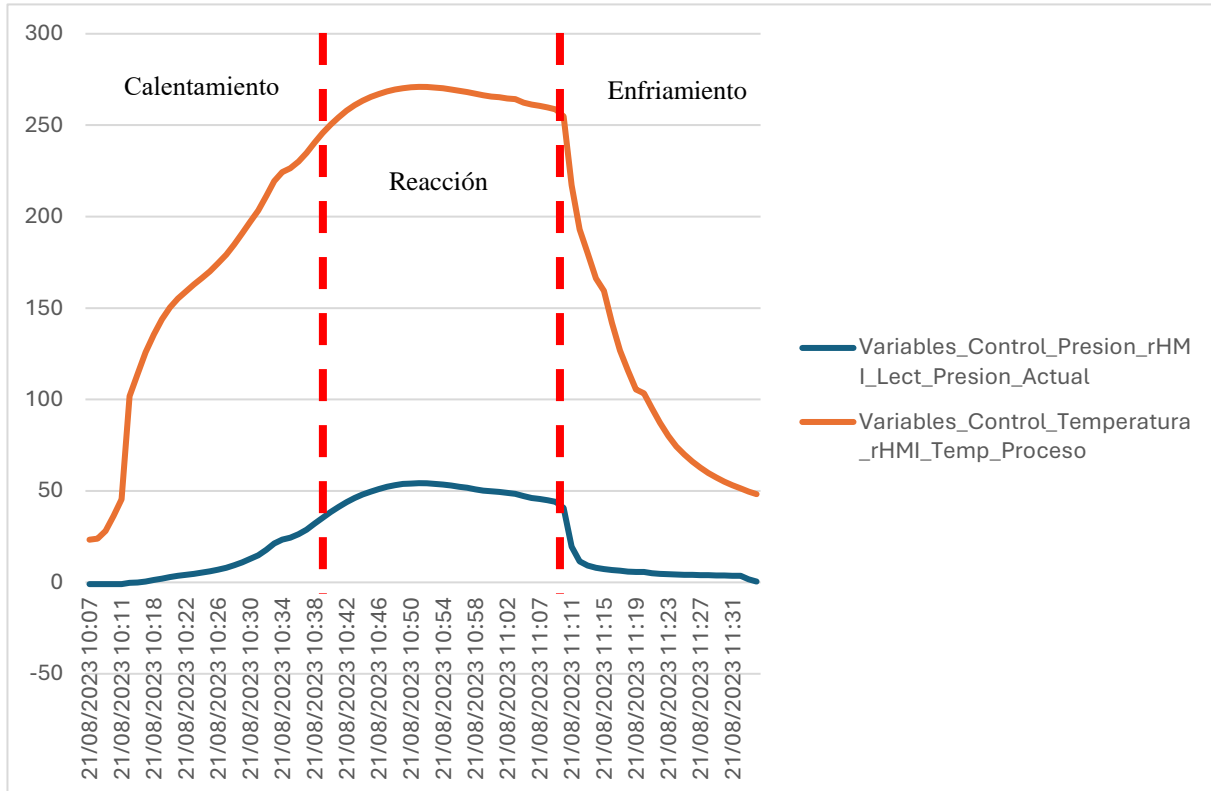


Ilustración 19: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a $T=250\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 30 min de reacción.

El perfil de temperatura y presión en el proceso de licuefacción hidrotérmica (HTL) describe los cambios en la temperatura y la presión a los que se somete la biomasa en un reactor durante el proceso de conversión de biomasa húmeda en bioaceite.

De la ilustración anterior podemos observar las tres fases que existen en la HTL: fase de calentamiento inicial, fase de reacción y fase de enfriamiento.

En los anexos podremos encontrar algunos de los perfiles de temperatura y presión para la biomasa de café a distintas temperaturas y tiempos de reacción, siendo estos parámetros las únicas variaciones entre ellos.

7.2.1. Análisis del Perfil de Temperatura:

1. Fase de Calentamiento Inicial:

En esta fase, la temperatura se incrementa desde la temperatura ambiente hasta alcanzar el rango operativo. El objetivo principal es aumentar la temperatura de la biomasa y el agua hasta el punto en el que las reacciones químicas comiencen a ocurrir. La homogeneidad de la mezcla y la transferencia de calor son críticas para asegurar un calentamiento uniforme teniendo en cuenta que el calentamiento debe ser controlado para evitar la degradación térmica prematura de la biomasa.

2. Fase de Reacción Principal:

Mantener la temperatura en un rango específico, típicamente entre 250 °C y 374 °C (punto crítico del agua), en nuestro caso mantener la temperatura al valor al que hemos prefijado la realización de la experiencia. Esta fase tiene como objetivo facilitar las reacciones químicas (despolimerización, desoxigenación y reordenamiento molecular) que convierten la biomasa en biocombustibles líquidos. Se debe mantener una temperatura constante, ya que es crucial para maximizar la eficiencia de la conversión y la calidad del producto final.

3. Fase de Enfriamiento:

En esta última fase, la temperatura disminuye gradualmente al finalizar el proceso. Como objetivo de esta fase se tiene que enfriar el producto para su manejo, recogida del gas del interior del reactor y posterior procesamiento. Hay que tener en cuenta que se debe enfriar de manera controlada para evitar la formación de subproductos no deseados, por lo que al apagar el sistema de calefacción hay que tener rapidez en colocar el sistema de refrigeración para un enfriamiento homogéneo.

7.2.2. Análisis del Perfil de Presión:

1. Incremento Inicial de Presión:

Se observa que la presión aumenta junto con la temperatura durante la fase de calentamiento. Durante la etapa inicial es importante alcanzar la presión necesaria para mantener el agua en estado líquido a altas temperaturas, alcanzando el valor de presión de vapor saturado. Debemos

tener en cuenta que la presión debe ser monitoreada y controlada para evitar riesgos de seguridad.

2. Fase de Presión Constante:

Durante la fase de reacción debemos mantener la presión en el rango operativo, puede haber ligeras fluctuaciones ya que la temperatura hasta su estabilización alcanza valores por encima de los programados y conlleva a un aumento de la presión, pero en valor promedio se debe mantener en el deseado. Es crucial mantener el agua en estado subcrítico para optimizar las reacciones químicas.

3. Reducción de Presión:

Se prepara el sistema para la extracción del producto final y tomando en cuenta que la reducción de presión debe ser gradual para evitar choques térmicos y daños al equipo.

7.2.3. Parámetros Críticos y Optimización

- **Relación Temperatura-Presión:** A temperaturas entre 100 °C y 374 °C y presiones por debajo del punto crítico (22.1 MPa), el agua subcrítica es un buen solvente para compuestos orgánicos y facilita reacciones de hidrólisis, mientras que a temperaturas y presiones superiores a 374 °C y 22.1 MPa, respectivamente, el agua supercrítica tiene propiedades intermedias entre un líquido y un gas, lo que permite una mayor solubilidad de gases y una mejor penetración en la biomasa[39].
- **Tiempo de Residencia:** El tiempo que la biomasa permanece en el reactor a la temperatura y presión operativa afecta significativamente la calidad y el rendimiento del biocombustible producido. A menos tiempo de residencia puede ocurrir una conversión incompleta de la biomasa, sin embargo, a mayor tiempo de residencia aumenta la conversión, pero aumenta la producción de gases y subproductos no deseados.
- **Composición de la Biomasa:** La naturaleza de la biomasa (contenido de humedad, composición química) influye en los perfiles de temperatura y presión y en la eficiencia del proceso.

7.3. Análisis FTIR de Biocrudo:

El estudio de caracterización de los grupos funcionales presentes en los materiales (biomasa tras la licuefacción y el bioaceite) se realizó mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) en un equipo Bruker modelo Alpha II.

En la siguiente Ilustración 19 observamos 3 espectros pertenecientes al biocrudo de café a $T=300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $t=45\text{ min}$ a distintos pH: sin la adición de ningún compuesto, tras la adición de H_2SO_4 al 72 % hasta $\text{pH}=3$ y NaOH en perlas hasta $\text{pH}=12$.

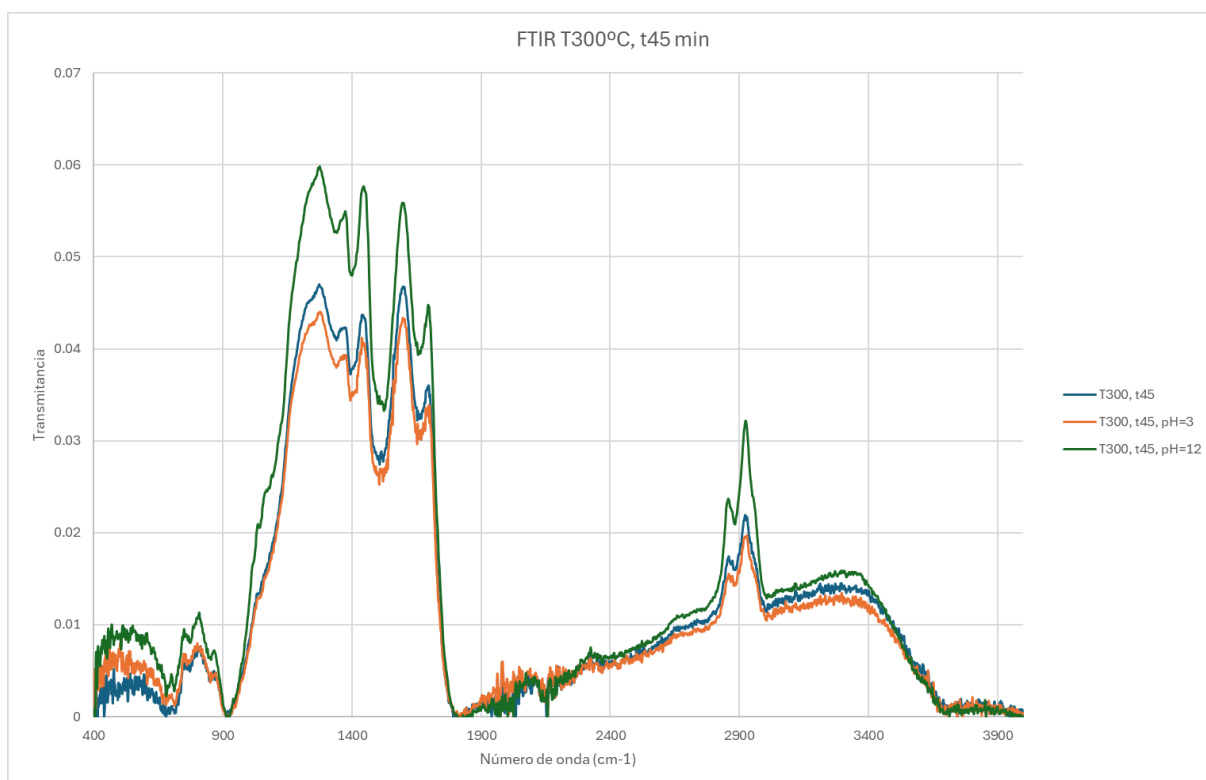


Ilustración 20: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 300°C, 45min a distintos pH.

Al analizar los distintos espectros FTIR de la biomasa, se observó una señal significativa a 2900 cm^{-1} , que puede atribuirse a la presencia de enlaces H-C-H en la celulosa y hemicelulosa. También se detectó una señal importante alrededor de 1620 cm^{-1} , la cual se asocia al estiramiento del enlace C=O en el anillo aromático presente en la lignina. A 1420 cm^{-1} apareció otra señal relevante, que se debe al acoplamiento entre la flexión O-H en el plano y el estiramiento del enlace C-O en los ácidos carboxílicos; esta señal también identifica el enlace H-C-H en la hemicelulosa. Asimismo, cerca de 1300 cm^{-1} se observó una señal correspondiente al grupo C-O presente en el anillo aromático de los polisacáridos[40].

En cuanto a las diferencias existentes entre espectros debidos al pH, podemos decir que las señales asociadas a la hemicelulosa (1420 cm^{-1}) pueden disminuir significativamente después del tratamiento ácido, ya que la hemicelulosa es más susceptible a la degradación ácida, mientras que las señales correspondientes a la celulosa pueden volverse más prominentes, ya que el tratamiento ácido elimina componentes menos resistentes[41].

El tratamiento alcalino puede romper los enlaces éster y reducir la intensidad de la señal de la lignina debido a su solubilización parcial y eliminación, y pueden aparecer nuevas señales o cambios en la intensidad de las existentes debido a la modificación de la estructura química de la lignina.

En general, el espectro FTIR de la biomasa pretratada puede mostrar una mayor definición de las señales correspondientes a los componentes restantes, con una reducción en la complejidad del espectro debido a la eliminación de compuestos menos resistentes al tratamiento.

En los anexos observaremos el resto de los espectros para distintas temperaturas y tiempos de reacción para el biocrudo procedente de café, observando que para el efecto de la temperatura en los espectros hace que a baja temperatura predominan señales de celulosa, hemicelulosa, y lignina. A temperatura moderada se observa una disminución de señales asociadas a la hemicelulosa y ligeras modificaciones en las señales de la celulosa. Por último, a alta temperatura vemos una disminución significativa de señales de hemicelulosa y lignina, y una aparición de nuevas señales de carbonilos.

Por efecto del tiempo, en un tiempo inicial predominan señales de deshidratación y cambios iniciales en hemicelulosa y celulosa, y a medida que avanza el tiempo se observa una descomposición progresiva de hemicelulosa y lignina, con la aparición de nuevos compuestos carbonílicos.

7.4. Análisis Elemental de Bioaceite:

El análisis elemental del bioaceite sometido a licuefacción hidrotermal (HTL) a distintas temperaturas y tiempos revela cambios en la composición de elementos como carbono (C), hidrógeno (H) y nitrógeno (N). A continuación, se describen las diferencias esperadas en el análisis elemental de una biomasa tratada mediante HTL a diferentes temperaturas y tiempos:

Tabla 21: Porcentajes de C, H y N calculados mediante Análisis Elemental.

Bioaceites	%C	%H	%N
<i>T150, t90</i>	75.86	11.20	0.14
	73.62	10.74	0.51
<i>T200, t60</i>	73.23	10.39	0.64
	70.48	9.14	1.23
<i>T200, t90</i>	70.68	9.26	0.97
	72.67	9.85	0.71
<i>T250, t0</i>	67.25	8.63	1.26
	66.01	8.60	1.09
<i>T250, t30</i>	62.91	7.20	1.78
	64.29	7.03	2.00
<i>T250, t60</i>	73.07	10.27	0.67
	74.90	11.12	0.40
<i>T300, t60</i>	75.00	8.37	1.64
	74.77	8.57	1.57
<i>T300, t45, pH 3</i>	72.72	7.36	2.06
	71.87	7.19	2.11
<i>T300, t45, pH 12</i>	75.02	8.88	1.53
	75.96	8.78	1.66
<i>T350, t45</i>	74.96	7.98	1.96
	75.73	8.06	2.04

Una vez calculados los valores del % C, % H y % N a través del analizador elemental, observamos que podemos dividir los valores atendiendo a la temperatura y al tiempo de reacción:

- *Temperatura:*

A temperaturas bajas (~200 °C), se observa un incremento ligero en el contenido de carbono debido a la descomposición inicial de componentes volátiles y producción de biocrudo. El contenido de hidrógeno puede disminuir ligeramente debido a la formación de gases como H₂,

y se observa un ligero aumento en el contenido de nitrógeno debido a la concentración relativa al eliminar componentes volátiles.

A temperaturas moderadas (~250 °C), se produce un incremento más notable en el contenido de carbono debido a la mayor conversión de biomasa a biocrudo. Una disminución continua en el contenido de hidrógeno debido a la mayor producción de gases y el contenido de nitrógeno sigue aumentando ligeramente.

A alta temperatura (~300-350 °C), se aprecia un aumento significativo en el contenido de carbono debido a la descomposición avanzada de la biomasa y la formación de biocrudo rico en carbono. El hidrógeno sigue disminuyendo por la formación de metano y otros hidrocarburos, mientras que el nitrógeno comienza a estabilizarse.

- *Tiempo:*

A un tiempo corto (0-30 min) y tiempo prolongado (30-60 min) ocurre de manera similar al efecto de la temperatura, el porcentaje de carbono aumenta a medida que la conversión aumenta, el porcentaje de hidrogeno disminuye con la formación de más gases y el porcentaje de nitrógeno aumenta ligeramente hasta estabilizarse.

7.5. Análisis HPLC de Fases Acuosas:

Para el análisis por HPLC de la fase acuosa del producto del HTL lo primero que debemos tener en cuenta son los compuestos que queremos identificar y de los cuales hemos realizado las curvas de calibrado y determinado sus t_r para obtener una comparación con los obtenidos en el análisis de cada experiencia de la biomasa.

Las rectas de calibrado para los patrones se han realizado con 5, 15, 25, 35 y 50 μL de disoluciones de patrón diluidas.

Tabla 22: Compuestos patrón para el cálculo de las concentraciones.

Compuesto Patrón	t_r (min)	$[\]_i$ (g/Kg)	Ecuación recta
<i>Celobiosa</i>	8.25	14.98	$y = 0.0335x + 0.0094$
<i>Glucosa</i>	9.54	15.02	$y = 0.0338x + 0.0924$
<i>Xilosa</i>	10.02	15.02	$y = 0.0347x + 0.0263$
<i>Fructosa</i>	10.16	14.88	$y = 0.0257x + 0.0005$
<i>Arabinosa</i>	10.75	14.96	$y = 0.0354x + 0.0765$
<i>Gliceraldehido</i>	11.18	15.07	$y = 0.0335x + 0.0003$
<i>Eritrosa</i>	11.64	10.85	$y = 0.0444x + 0.0226$
<i>Pirivaldehido</i>	11.81	15.50	$y = 0.0323x + 0.0014$
<i>Dímero Glicolaldehido</i>	11.98	15.12	$y = 0.0334x + 0.0005$
<i>Ácido Láctico</i>	12.47	15.12	$y = 0.0333x + 0.0034$
<i>Dihidroxiacetona</i>	12.96	14.72	$y = 0.0359x + 0.0303$
<i>Formaldehído</i>	13.01	15.25	$y = 0.0325x + 0.0062$
<i>Ácido Fórmico</i>	13.29	10.80	$y = 0.0464x + 0.0042$
<i>Ácido Acético</i>	14.19-14.91	15.05	$y = 0.0333x + 0.0006$
<i>Guaiacol</i>	13.55-17.176	9.95	$y = 0.0539x + 0.0866$
<i>Hidroxiacetona</i>	15.95	16.64	$y = 0.0311x + 0.0012$
<i>5-HMF (Hidroximetilfurfural)</i>	27.68-28.92	15.55	$y = 0.0322x + 0.0024$
<i>Ácido Hexanoico</i>	37.35-39.17	11.02	$y = 0.0463x + 0.0021$
<i>Furfural</i>	41.35	15.25	$y = 0.0330x + 0.0005$
<i>Fenol</i>	42.49-45.26	10.05	$y = 0.0498x + 0.0012$

Para el cálculo de la concentración de cada compuesto en la biomasa lo calculamos:

Ecuación 7: Cálculo de la concentración en HPLC

$$\text{Concentración} \left(\frac{g}{Kg} \right) = \frac{\text{Área pico} (\mu\text{V} \cdot \text{sec})}{\text{Pendiente recta} (\mu\text{V} \cdot \text{sec} \cdot \text{Kg} \cdot \text{g}^{-1}) - \text{Área pico con mayor valor patrón}}$$

- Temperatura = 150 °C, tiempo = 90 min:

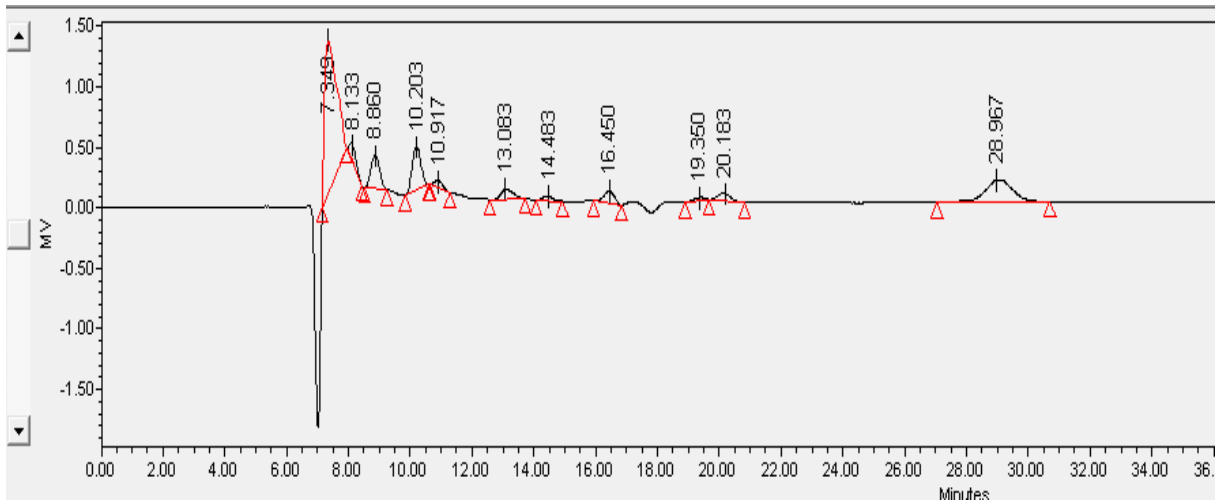


Ilustración 21: Cromatograma correspondiente al Café a $T=150^{\circ}\text{C}$ y $t=90$ min.

Tabla 23: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a $T=150^{\circ}\text{C}$ y $t=90$ min.

$T150^{\circ}\text{C}$, $t90\text{min}$	T_r (min)	Área pico ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	% Área	Concentración (g/Kg)
-	7.349	33440	48.93	-
Celobiosa	8.133	1867	2.73	0.01
-	8.860	5466	8.00	-
Xilosa	10.203	7031	10.29	0.02
Arabinosa	10.917	1022	1.50	0.00
Formaldehido	13.083	2091	3.06	0.01
Ácido Acético	14.483	901	1.32	0.01
Guaiacol	16.450	2340	3.42	0.01
-	19.350	637	0.93	-
-	20.183	1779	2.60	-
5-HMF	28.967	11767	17.22	0.04

- Temperatura = 200 °C, tiempo = 60 min:

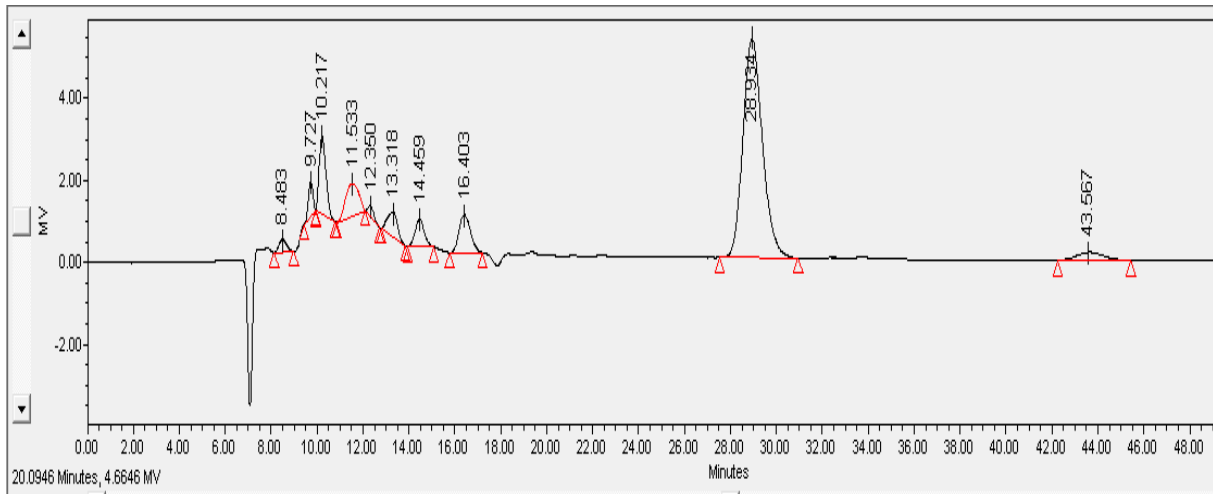


Ilustración 22: Cromatograma correspondiente al Café a $T=200^{\circ}\text{C}$ y $t=60$ min.

Tabla 24: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a $T=200^{\circ}\text{C}$ y $t=60$ min.

$T200^{\circ}\text{C}$, $t60\text{min}$	Tr (min)	Área pico ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	% Área	Concentración (g/Kg)
Celobiosa	8.483	6985	1.42	0.03
Glucosa	9.727	11778	2.39	0.04
Xilosa	10.217	39213	7.95	0.17
Eritrosa	11.533	31039	6.29	0.34
Ácido Láctico	12.350	4391	0.89	0.03
Ácido Fórmico	13.318	18576	3.76	0.41
Ácido Acético	14.459	17853	3.62	0.17
Guaiacol	16.403	31956	6.47	0.16
5-HMF	28.934	316033	64.03	1.12
Fenol	43.567	15723	3.19	0.56

- Temperatura = 250 °C, tiempo = 30 min:

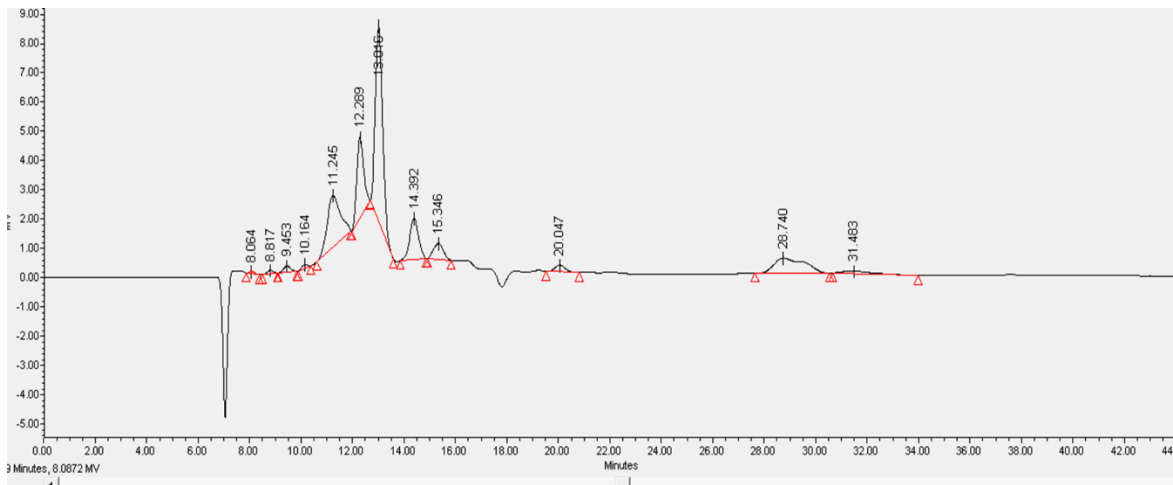


Ilustración 23: Cromatograma correspondiente al Café a $T=250^{\circ}\text{C}$ y $t=30$ min.

Tabla 25: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a $T=250^{\circ}\text{C}$ y $t=30$ min.

$T250^{\circ}\text{C}$, $t30\text{min}$	Tr (min)	Área pico ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	% Área	Concentración (g/Kg)
Celobiosa	8.064	1168	0.33	0.03
-	8.817	1964	0.55	-
Glucosa	9.453	4208	1.17	0.02
Xilosa	10.164	1958	0.55	0.01
Gliceraldehido	11.245	62499	17.44	0.25
Ácido Láctico	12.289	51585	14.40	0.38
Formaldehído	13.016	130703	36.48	0.71
Ácido Acético	14.392	33578	9.37	0.31
Guaiacol	15.346	14473	4.04	0.07
-	20.047	5963	1.66	-
5-HMF	28.740	42853	11.96	0.15
-	31.483	7313	2.04	-

- Temperatura = 300 °C, tiempo = 45 min, pH=3:

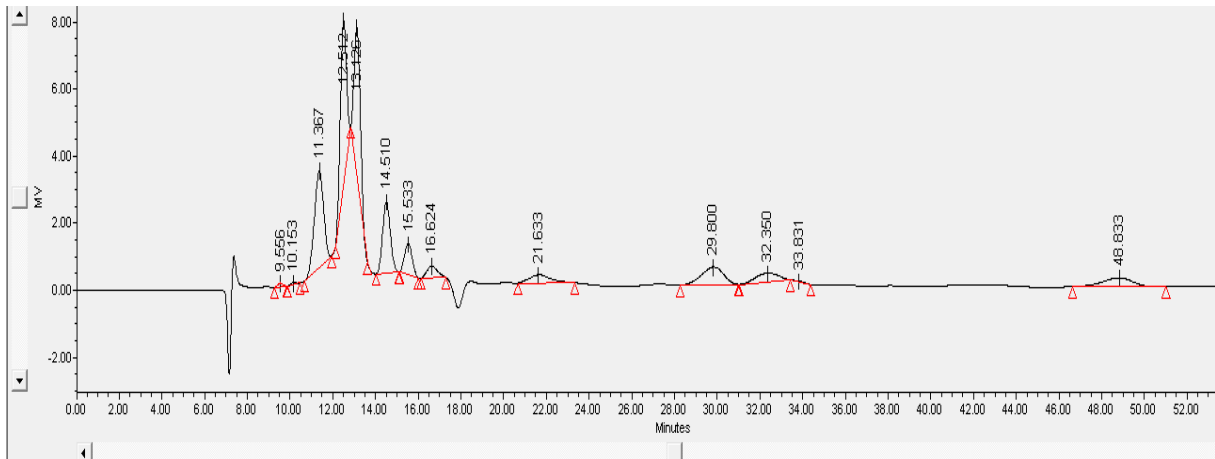


Ilustración 24: Cromatograma correspondiente al Café a $T=300^{\circ}\text{C}$ y $t=45$ min a $\text{pH}=3$.

Tabla 26: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a $T=300^{\circ}\text{C}$ y $t=45$ min a $\text{pH}=3$.

$T300^{\circ}\text{C}$, $t45\text{min}$, $\text{pH}3$	T_r (min)	Área pico ($\mu\text{V}\cdot\text{sec}$)	% Área	Concentración (g/Kg)
Glucosa	9.556	1669	0.36	0.01
Xilosa	10.153	816	0.17	0.00
Gliceraldehído	11.367	86512	18.54	0.34
Ácido Láctico	12.512	95134	20.39	0.70
Formaldehído	13.126	91064	19.52	0.50
Ácido Acético	14.510	53675	11.50	0.50
Hidroxiacetona	15.533	23615	5.06	0.14
Guaiacol	16.624	12278	2.63	0.06
-	21.633	17799	3.81	-
5-HMF	29.800	37813	8.10	0.13
-	32.350	19423	4.16	-
-	33.831	752	0.16	-
-	48.833	26058	5.58	-

- Temperatura = 350 °C, tiempo = 60 min:

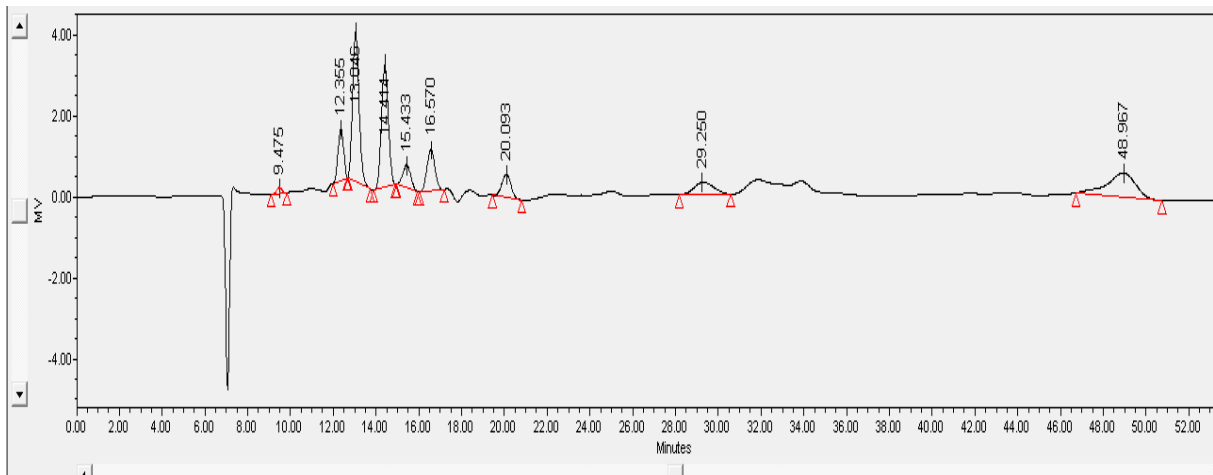


Ilustración 25: Cromatograma correspondiente al Café a T=350°C y t=60 min.

Tabla 27: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a T=350°C y t=60 min.

<i>T350°C, t60min</i>	<i>Tr (min)</i>	<i>Área pico (μV·sec)</i>	<i>% Área</i>	<i>Concentración (g/Kg)</i>
<i>Glucosa</i>	9.475	2437	0.80	0.01
<i>Ácido Láctico</i>	12.355	23184	7.58	0.17
<i>Formaldehído</i>	13.046	78451	25.65	0.43
<i>Ácido Acético</i>	14.414	67968	22.23	0.63
<i>Hidroxiacetona</i>	15.433	14700	4.81	0.09
<i>Guaiacol</i>	16.57	26261	8.59	0.13
-	20.093	16434	5.37	-
<i>5-HMF</i>	29.250	19873	6.50	0.07
-	48.967	56505	18.48	-

Los cambios en las concentraciones de los compuestos observados en los cromatogramas de HPLC de biomasa de café después de la licuefacción hidrotérmica (HTL) a diferentes temperaturas y tiempos se deben a una serie de factores químicos y físicos que ocurren durante el proceso de HTL.

La temperatura es uno de los factores más críticos que afecta la descomposición de los componentes lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa y lignina). A temperaturas más altas, se observa una mayor descomposición térmica de estos polímeros, resultando en una mayor producción de compuestos más pequeños. La Celulosa y Hemicelulosa se descomponen principalmente en azúcares simples y ácidos orgánicos. A temperaturas más altas, estos azúcares pueden degradarse aún más en furfurales y otros compuestos volátiles. Por su parte la lignina produce fenoles, guaiacoles, y otros derivados fenólicos. La descomposición de lignina generalmente requiere temperaturas más altas[42].

Si analizamos los tiempos, a medida que aumenta el tiempo de reacción, los polímeros tienen más tiempo para degradarse. Esto puede llevar a un incremento en la concentración de productos secundarios a medida que los productos primarios se convierten en otros compuestos (por ejemplo, ácidos orgánicos y compuestos volátiles).

Debido al tipo de reacción de descomposición a la que se someten, si es una hidrólisis, la hidrólisis de celulosa y hemicelulosa produce monosacáridos y oligosacáridos que pueden ser detectados en los cromatogramas. A medida que las condiciones se vuelven más severas (mayor temperatura y tiempo), estos azúcares pueden hidrolizarse aún más. Por deshidratación, los azúcares pueden deshidratarse para formar furfurales y 5-hidroximetilfurfural (HMF). Finalmente, si es descarboxilación y desalquilación, estas reacciones producen ácidos carboxílicos y compuestos fenólicos a partir de la lignina[42].

El pH del medio también afecta las reacciones. En condiciones ácidas, la hidrólisis es más eficiente, mientras que, en condiciones neutras o alcalinas, otras rutas de degradación pueden ser más prevalentes.

7.6. Análisis TOC de cada experiencia:

El carbono orgánico total (TOC) en biomásas lignocelulósicas es un parámetro importante para evaluar la cantidad de carbono presente en estas materias. Las biomásas lignocelulósicas están compuestas principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, y lo que nos proporciona la lectura de este instrumento es que cuanto mayor valor tenemos de mg C/L, nos indicara que esa experiencia tiene un mayor potencial energético.

Tabla 28: Valores correspondientes al TOC de cada experiencia de café.

<i>Experiencia</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>TOC (mg/L)</i>
1	60	150	495.2
2	90		496.1
3	60	200	409.6
4	90		378
5	0	250	374.2
6	15		311.6
7	30		303.6
8	60		284.6
9	45	300	505.5
10	60		515.8
11	45 (pH=3)		415.3
12	45 (pH=12)		568.1
13	45	350	320.9
14	60		420.9

Podemos deducir que la mejor experiencia con un potencial energético mayor es a una temperatura de 300°C y 45min a pH básico, ya que hay una mayor descomposición de lignina

8. CONCLUSIONES:

La licuefacción hidrotermal (HTL) representa una tecnología prometedora para la conversión eficiente de biomasa en bioaceite y otros productos valiosos, con ventajas significativas en términos de eficiencia energética, flexibilidad de materias primas, calidad del bioaceite producido, y sostenibilidad ambiental. La capacidad de operar en condiciones moderadas y de utilizar biomasa húmeda directamente, junto con la producción de subproductos valiosos, posiciona al HTL como una opción atractiva para el desarrollo de biocombustibles y la gestión de residuos orgánicos.

El estudio del proceso HTL de biomasa lignocelulósica a distintas temperaturas, tiempos y pH ha permitido obtener resultados significativos sobre la influencia de estas variables en la conversión de la biomasa y la calidad del bioaceite obtenido. Las principales conclusiones del trabajo para estos tres parámetros son:

- ***Efecto de la Temperatura:***

Aumento de la eficiencia de conversión: Se observó que la eficiencia de conversión de la biomasa a bioaceite aumenta con la temperatura. Temperaturas más altas (300-350°C) favorecen la descomposición completa de los componentes lignocelulósicos, resultando en un bioaceite con mayor contenido de carbono y menor contenido de oxígeno.

Mejora en la calidad del bioaceite: La calidad del bioaceite mejora significativamente con el aumento de la temperatura, evidenciado por un incremento en el contenido energético y una reducción en la presencia de compuestos oxigenados, lo cual se traduce en un bioaceite más estable y con mejores propiedades de combustión.

- ***Efecto del Tiempo de Reacción:***

Optimización del tiempo: Se determinó que un tiempo de reacción moderado (60-90 min) es óptimo para la conversión de la biomasa. Tiempos prolongados (más de 120 min) no muestran mejoras significativas en la eficiencia de conversión y pueden resultar en la formación de subproductos no deseados.

Descomposición progresiva: La descomposición de la hemicelulosa y lignina ocurre en las etapas iniciales del proceso, mientras que la celulosa se descompone a lo largo de todo el período de reacción. Esto se refleja en la evolución del análisis FTIR y el análisis elemental.

- ***Efecto del pH:***

pH ácido: Un pH ácido (pH 2-4) favorece la descomposición de la hemicelulosa y lignina, resultando en un bioaceite con menor contenido de oxígeno. Sin embargo, puede incrementar la formación de compuestos ácidos no deseados.

pH neutro: Un pH neutro (pH 7) ofrece un balance entre la eficiencia de conversión y la calidad del bioaceite, produciendo un bioaceite con propiedades intermedias y una menor formación de subproductos ácidos.

pH básico: Un pH básico (pH 10-12) promueve la descomposición de la lignina y la formación de compuestos nitrogenados, mejorando la estabilidad térmica del bioaceite pero con un posible incremento en la formación de compuestos de azufre.

9. ANEXOS:

9.1. Cromatogramas de la Caracterización de Biomosas:

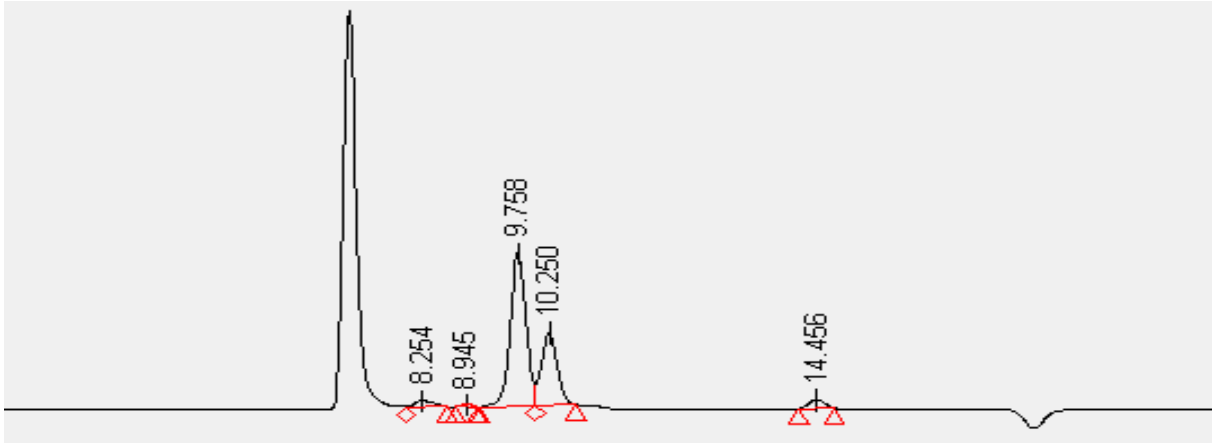


Ilustración 27: Cromatograma correspondiente a la biomasa Eucalipto 1

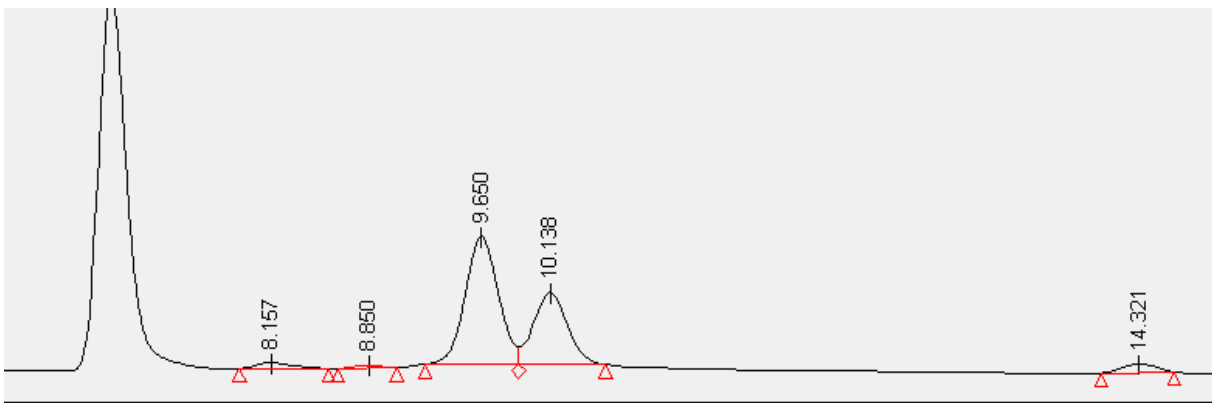


Ilustración 26: Cromatograma correspondiente a la biomasa Eucalipto 2

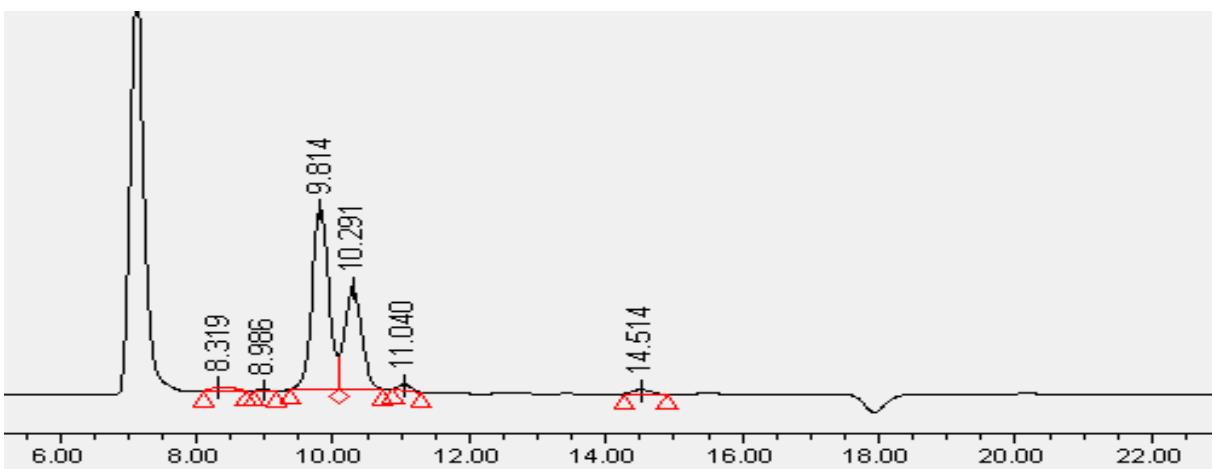


Ilustración 28: Cromatograma correspondiente a la biomasa Pino 1

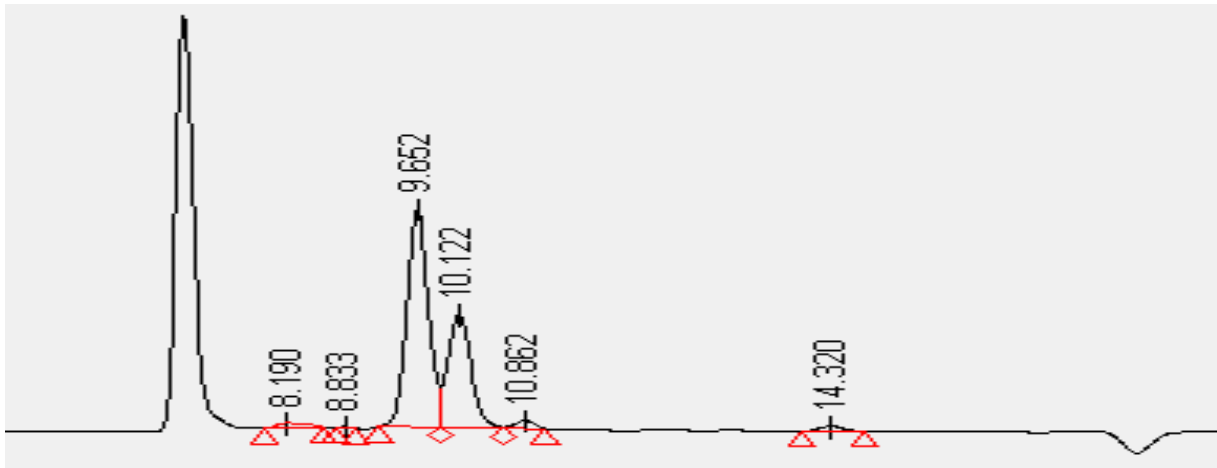


Ilustración 29: Cromatograma correspondiente a la biomasa Pino 2

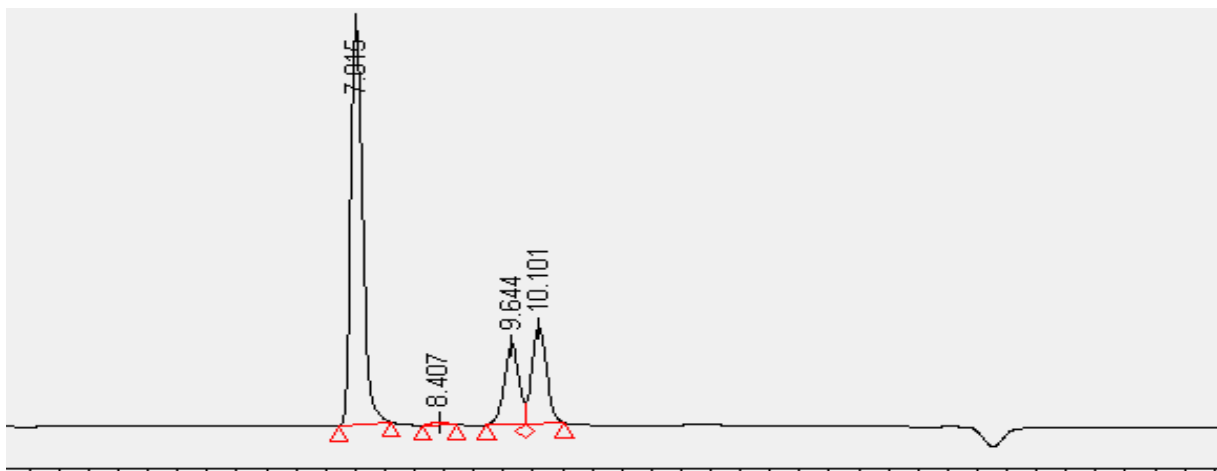


Ilustración 31: Cromatograma correspondiente a la biomasa Café 1

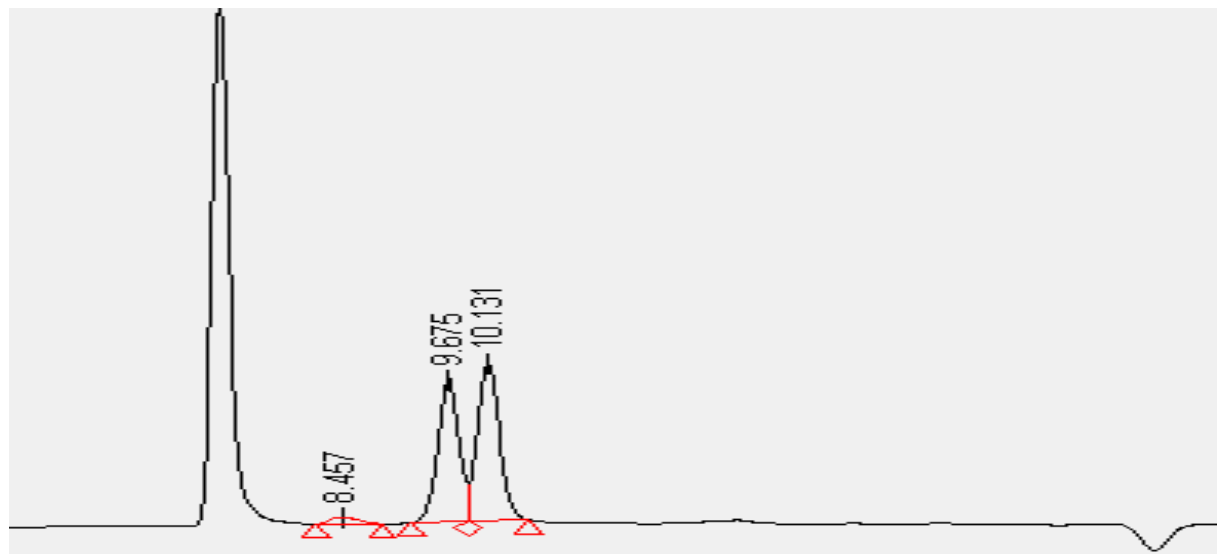


Ilustración 30: Cromatograma correspondiente a la biomasa Café 2

9.2. Perfil de Temperatura y Presión del proceso de HTL:

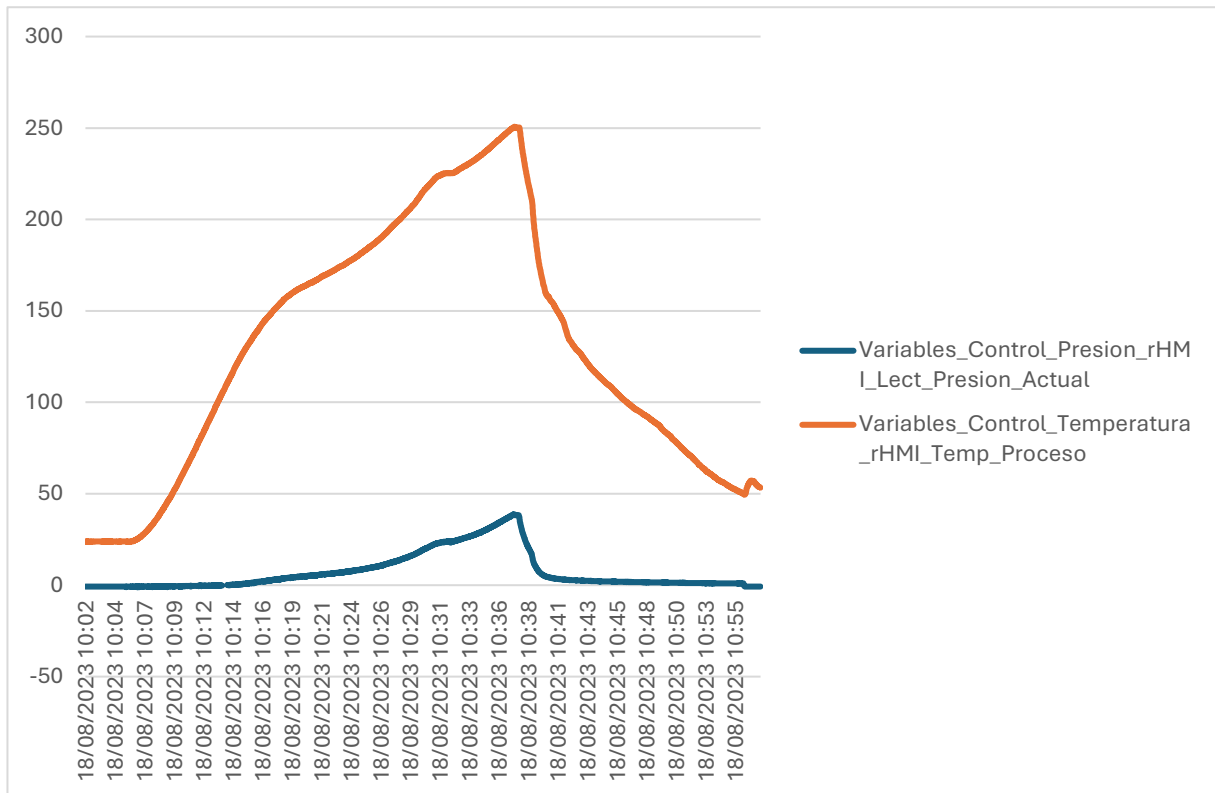


Ilustración 33: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a $T=250^{\circ}\text{C}$ y 0min de reacción.

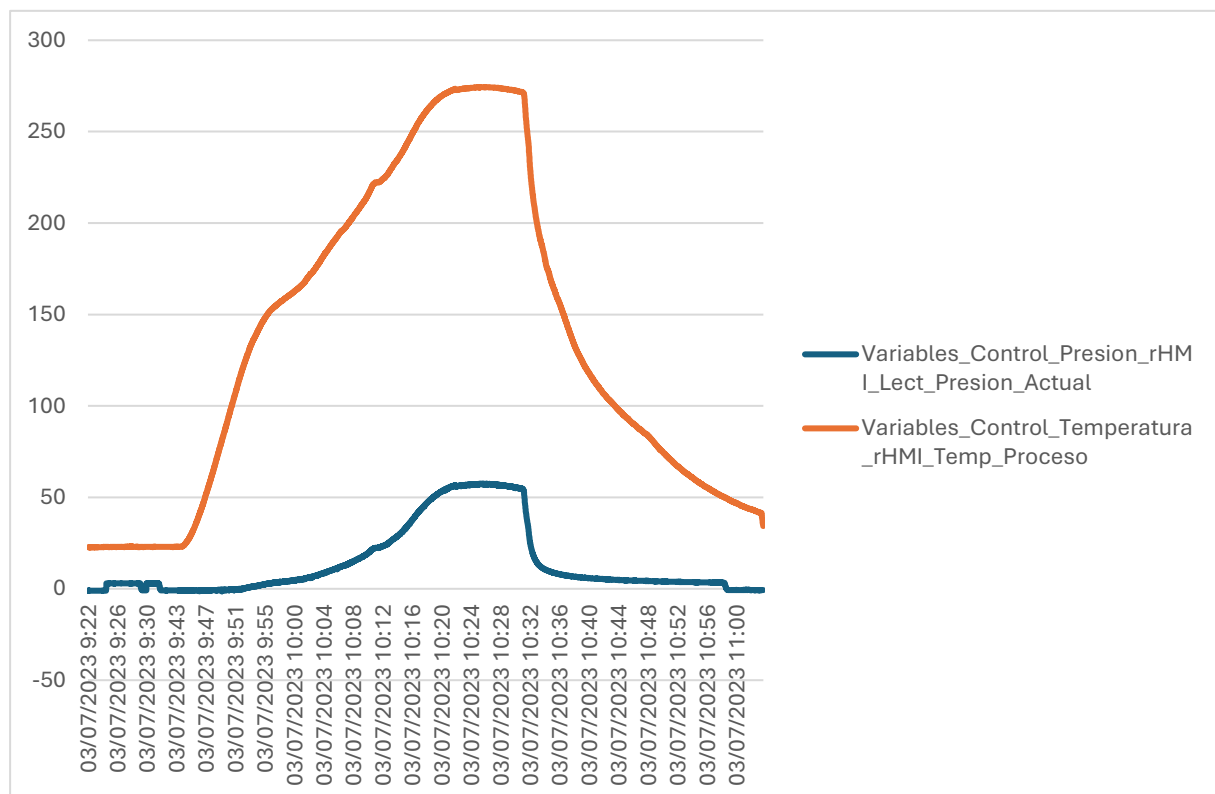


Ilustración 32: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a $T=250^{\circ}\text{C}$ y 15min de reacción.

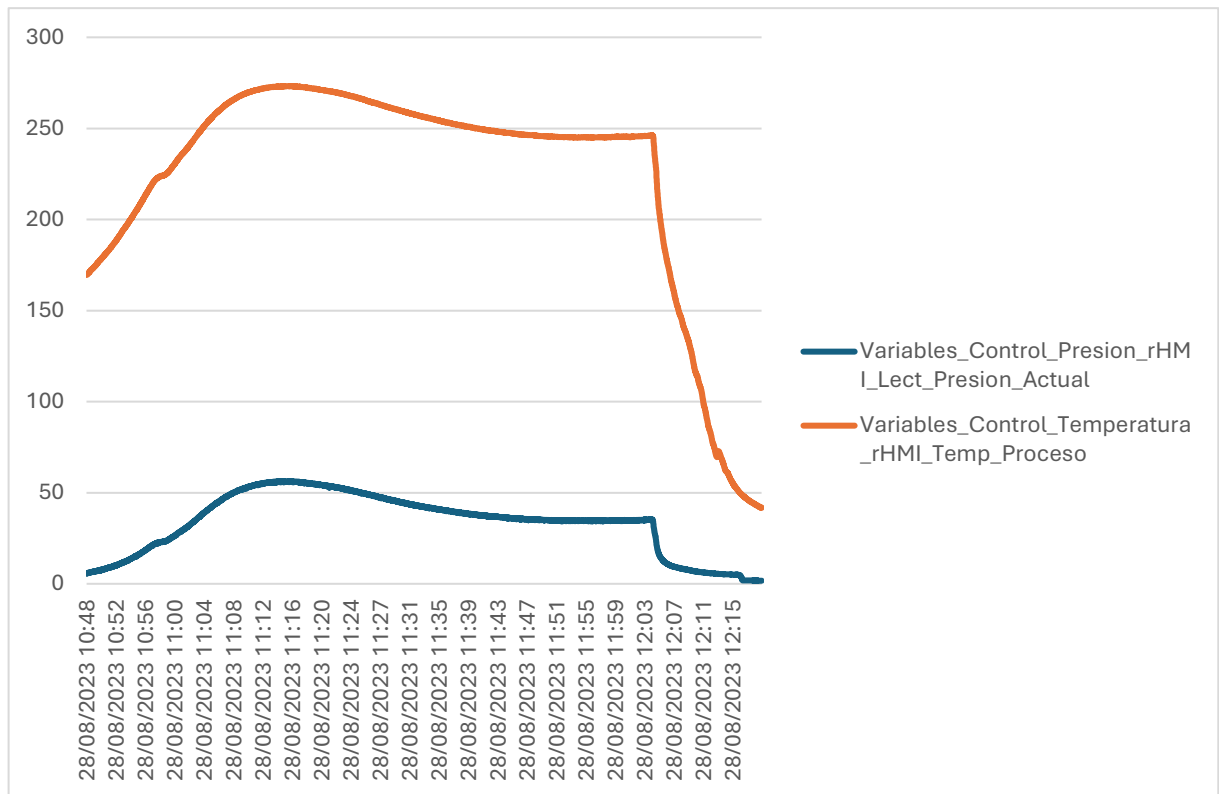


Ilustración 34: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a $T=250^{\circ}\text{C}$ y 60min de reacción.

9.3. FTIR de Biocrudo:

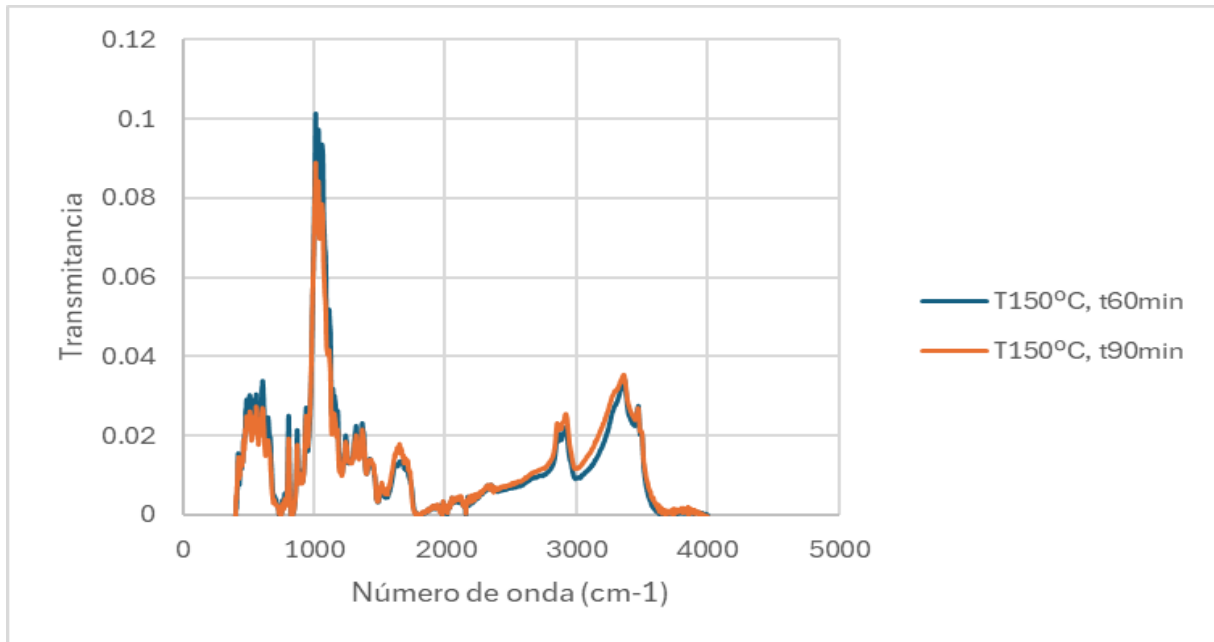


Ilustración 35: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 150°C, 60min y 90min

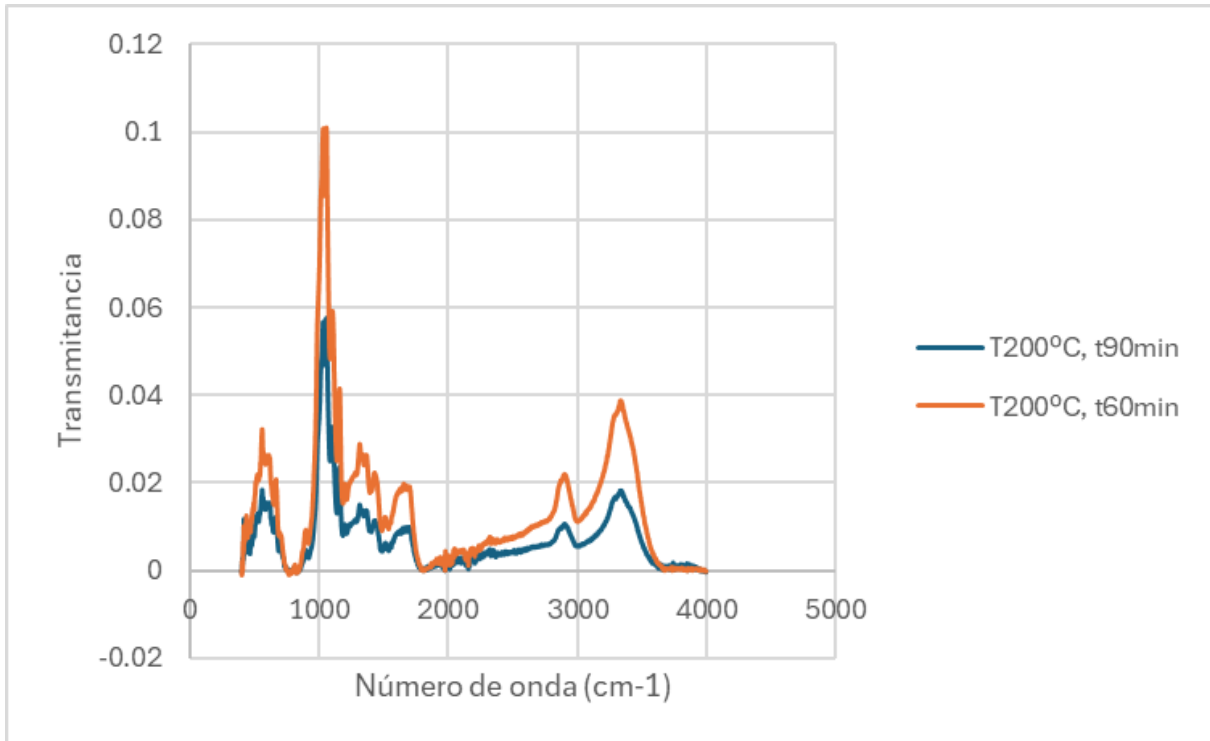


Ilustración 36: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 200°C, 60min y 90min

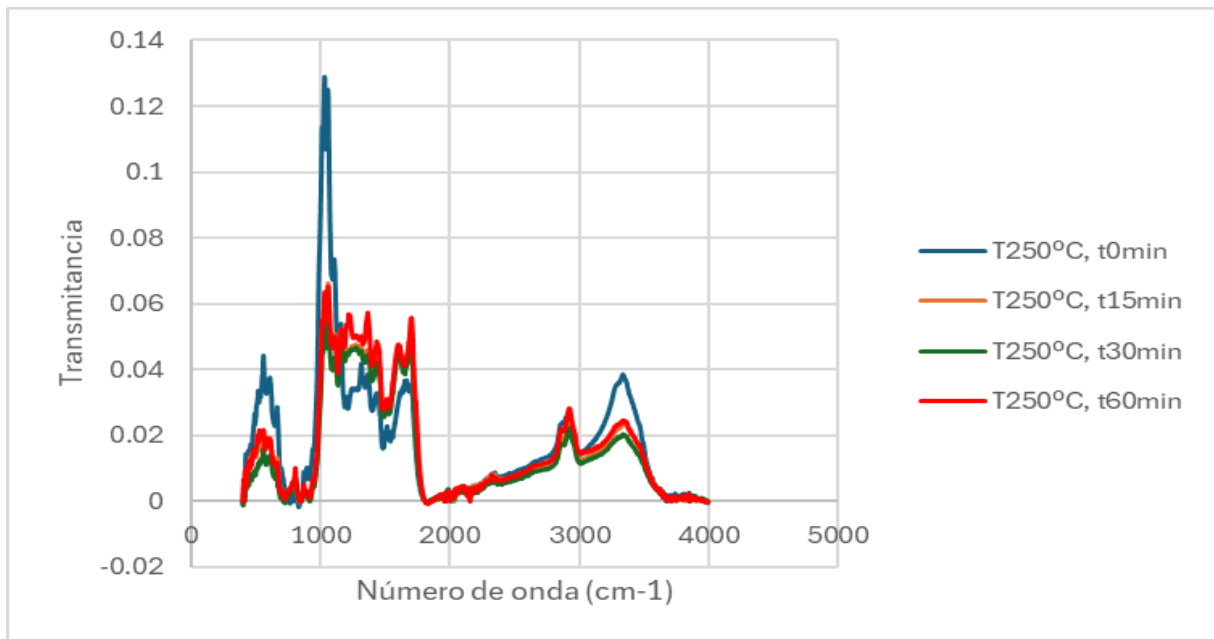


Ilustración 37: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 250°C, 0min, 15min, 30min y 60min.

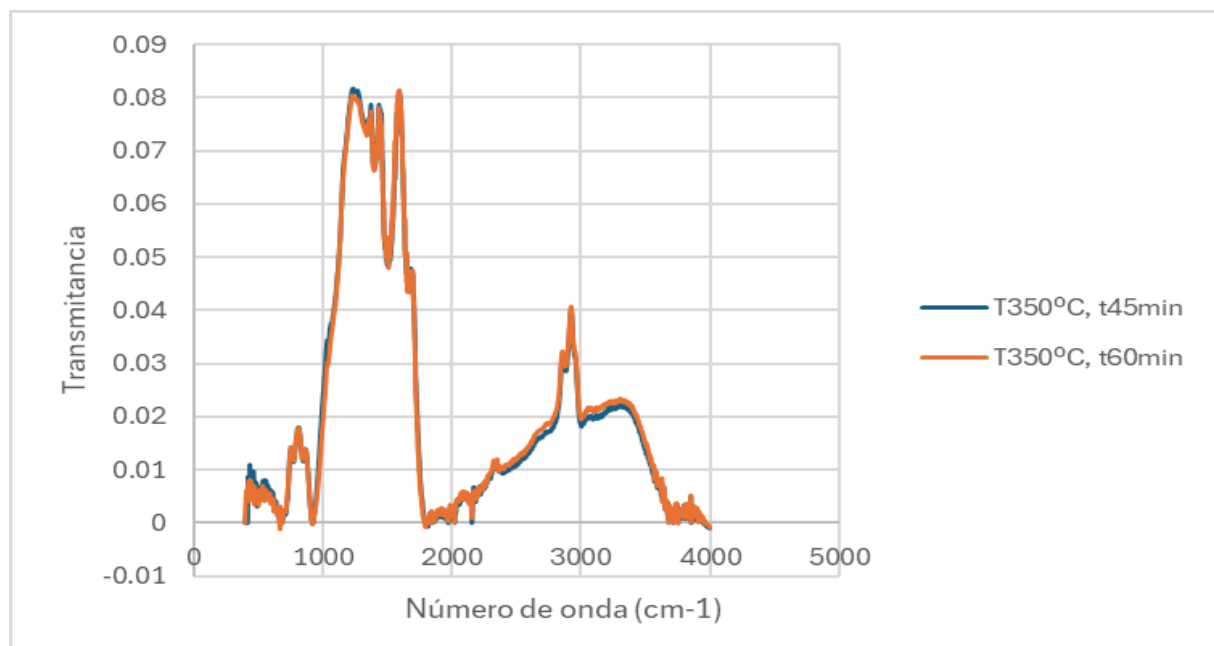


Ilustración 38: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 350°C, 45min y 60min

9.4. Cromatogramas del Análisis por HPLC:

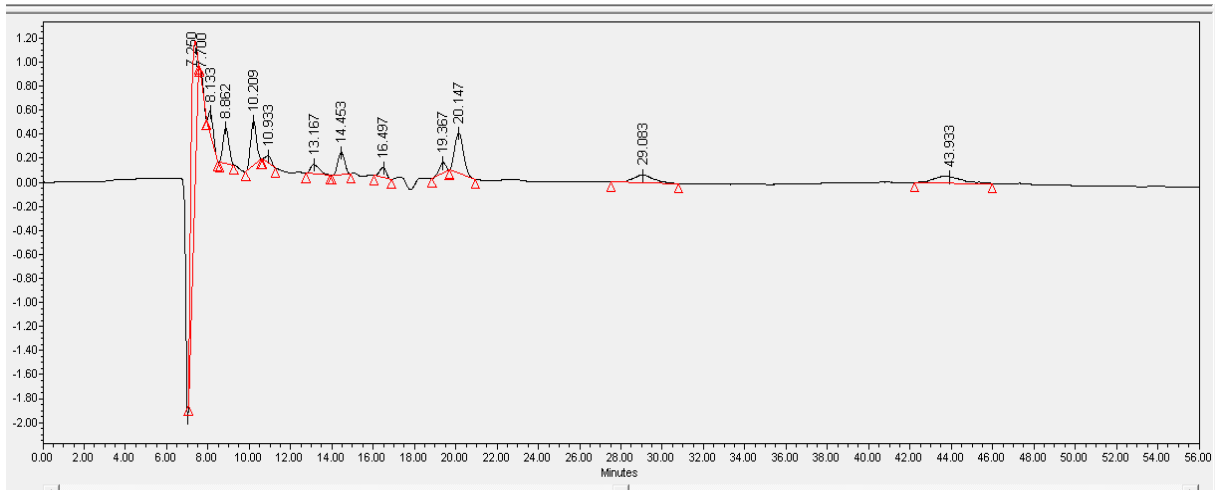


Ilustración 40: Cromatograma correspondiente al Café a $T=150^{\circ}\text{C}$ y $t=60\text{min}$.

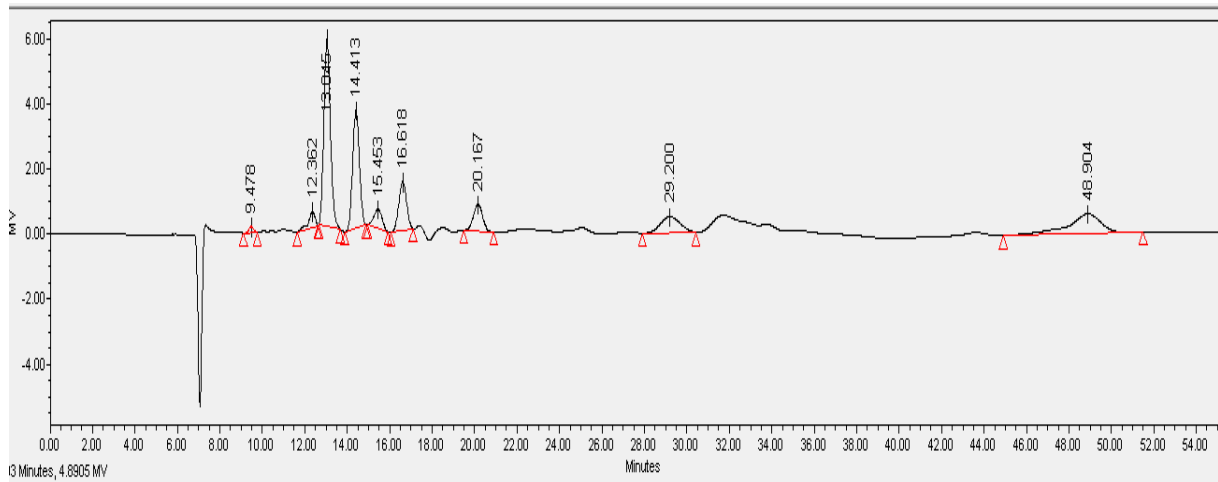


Ilustración 39: Cromatograma correspondiente al Café a $T=350^{\circ}\text{C}$ y $t=45\text{min}$.

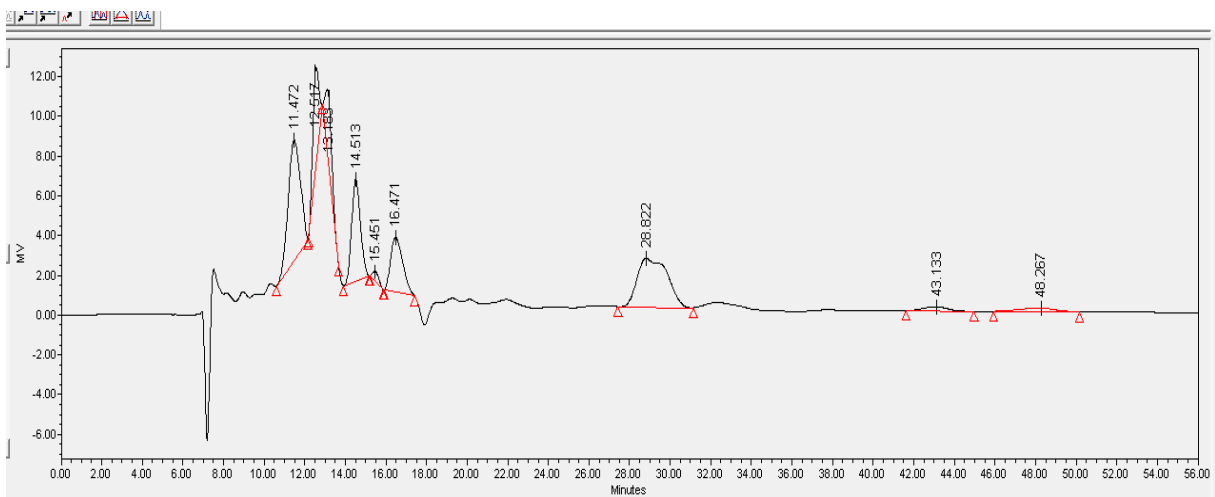


Ilustración 41: Cromatograma correspondiente al Café a $T=250^{\circ}\text{C}$ y $t=15\text{min}$.

9.5. Listado de ilustraciones:

Ilustración 1: Clasificación de los principales tipos de biocombustibles[6].....	8
Ilustración 2: Representación de la estructura de la biomasa lignocelulósica[9].	9
Ilustración 3: Estructura de la celulosa, representando el enlace glucosídico β 1-4.....	10
Ilustración 4: Estructura de la hemicelulosa, formado por pentosas y hexosas.....	10
Ilustración 5: (A) p -cumarilo, (B) coniferilo y (C) sinapilo: bloques de construcción dominantes de la lignina tridimensional[11].....	11
Ilustración 6: Ubicación y funciones de la pectina en la biomasa. (A) El esquema muestra la disposición de las paredes celulares en una célula vegetal. (B) La biomasa rica en pectina puede derivarse de materias primas lignocelulósicas o de material vegetal naturalmente rico en pectina, después de lo cual puede procesarse para obtener bioproductos de alto valor derivados de pectina y/o sacarificarse y fermentarse para obtener biocombustibles. (C) Posibles impactos positivos de la modificación de pectina en plantas de cultivos bioenergéticos en el procesamiento de biomasa[12].....	12
Ilustración 7: Diagrama de Presión-Temperatura del agua[17].....	15
Ilustración 8: Vía de reacción de la licuefacción hidrotermal [21].....	17
Ilustración 9: Composición química elemental de diferentes tipos de biomasa a). arcilla de madera de haya, b) mazorcas de maíz, c) microalgas marinas y d) hoyos de ciruela[43].	19
Ilustración 10: Regiones de procesamiento hidrotermal según el diagrama de fases Presión-Temperatura del agua[43].	20
Ilustración 11: Biomosas iniciales, a la izquierda residuo de café y a la derecha residuo de pino.....	25
Ilustración 12: Imagen del reactor "Autoclave" y un esquema de su composición.....	26
Ilustración 13: Diagrama de flujo del proceso experimental de obtención de bioaceite. .	35

Ilustración 14: Imágenes correspondientes a la fase acuosa de varias experiencias de HTL teniendo como biomasa café.	38
Ilustración 15: Imágenes correspondientes a la fase oleosa de una experiencia de HTL teniendo como biomasa café.	38
Ilustración 16: Tabla comparativa de todas las experiencias de café indicando el %C en los productos.	40
Ilustración 17: Cromatograma correspondiente al SRS después de la hidrólisis ácida. ...	44
Ilustración 18: Cromatograma correspondiente al SRS antes de la hidrólisis ácida.	45
Ilustración 19: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a T=250°C y 30min de reacción.....	49
Ilustración 20: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 300°C, 45min a distintos pH.	52
Ilustración 21: Cromatograma correspondiente al Café a T=150°C y t=90min.	57
Ilustración 22: Cromatograma correspondiente al Café a T=200°C y t=60min.	58
Ilustración 23: Cromatograma correspondiente al Café a T=250°C y t=30min.	59
Ilustración 24: Cromatograma correspondiente al Café a T=300°C y t=45min a pH=3. .	60
Ilustración 25: Cromatograma correspondiente al Café a T=350°C y t=60min.	61
Ilustración 26: Cromatograma correspondiente a la biomasa Eucalipto 2	66
Ilustración 27: Cromatograma correspondiente a la biomasa Eucalipto 1.....	66
Ilustración 28: Cromatograma correspondiente a la biomasa Pino 1.....	66
Ilustración 29: Cromatograma correspondiente a la biomasa Pino 2.....	67
Ilustración 30: Cromatograma correspondiente a la biomasa Café 2	67
Ilustración 31: Cromatograma correspondiente a la biomasa Café 1	67

Ilustración 32: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a T=250°C y 15min de reacción.....	68
Ilustración 33: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a T=250°C y 0min de reacción.	68
Ilustración 34: Perfil de temperatura y presión para biomasa de café a T=250°C y 60min de reacción.....	69
Ilustración 35: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 150°C, 60min y 90min	70
Ilustración 36: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 200°C, 60min y 90min	70
Ilustración 37: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 250°C, 0min, 15min, 30min y 60min.	71
Ilustración 38: Espectro FTIR correspondiente a biocrudo de café a 350°C, 45min y 60min	71
Ilustración 39: Cromatograma correspondiente al Café a T=350°C y t=45min.	72
Ilustración 40: Cromatograma correspondiente al Café a T=150°C y t=60min.	72
Ilustración 41: Cromatograma correspondiente al Café a T=250°C y t=15min.	72

9.6. Listado de tablas:

Tabla 1: Procesos convencionales para el pretratamiento de biomasa lignocelulósica.	21
Tabla 2: Estudios relacionados con la producción de bio-crudo a través del proceso de HTL.	22
Tabla 3: Parámetros para la optimización en la producción de bioaceite	24
Tabla 4: Pesos de biomosas y recipientes para el cálculo del porcentaje de sólidos totales.	28
Tabla 5: Pesos de biomosas y crisoles para el cálculo del porcentaje de ceniza.	30
Tabla 6: Pesos de los patrones para la preparación de la disolución SRS.....	33
Tabla 7: Tabla con los pesos para la realización de la hidrólisis ácida y la lignina insoluble.	33
Tabla 8: Concentraciones de patrón antes de la hidrólisis	34
Tabla 9: Número total de experiencias para cada biomasa.	36
Tabla 10: Valores de temperatura con sus respectivos valores de presión de vapor saturado	37
Tabla 11: Tabla de resultados del análisis de Sólidos Totales y Humedad.....	41
Tabla 12: Tabla de resultados del análisis de la determinación de cenizas.....	42
Tabla 13: Tabla de resultados del análisis de la determinación de lignina insoluble.....	43
Tabla 14: Tabla correspondiente a la hidrólisis de SRS.....	45
Tabla 15: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Eucalipto 1.....	46
Tabla 16: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Eucalipto 2.....	46
Tabla 17: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Pino 1.....	47

Tabla 18: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Pino 2.....	47
Tabla 19: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Café 1.	48
Tabla 20: Tabla correspondiente a la hidrólisis de Café 2.	48
Tabla 21: Porcentajes de C, H y N calculados mediante Análisis Elemental.	54
Tabla 22: Compuestos patrón para el cálculo de las concentraciones.....	56
Tabla 23: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a T=150°C y t=90min.	57
Tabla 24: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a T=200°C y t=60min.	58
Tabla 25: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a T=250°C y t=30min.	59
Tabla 26: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a T=300°C y t=45min a pH=3.	60
Tabla 27: Cálculo de las concentraciones de compuestos para Café a T=350°C y t=60min.	61
Tabla 28: Valores correspondientes al TOC de cada experiencia de café.	63

9.7. Listado de ecuaciones:

Ecuación 1: Ecuación para el cálculo del porcentaje de sólidos totales y porcentaje de humedad.	28
Ecuación 2: Ecuación para el cálculo del porcentaje de materia inorgánica presente.	30
Ecuación 3: Porcentaje de lignina insoluble ácida.	34
Ecuación 4: Ecuación del porcentaje de carbohidrato estructural en la muestra.	34
Ecuación 5: Ecuación de la concentración ajustada	34
Ecuación 6: Cálculo de la concentración en HPLC.....	44
Ecuación 6: Cálculo de la concentración en HPLC.....	56

10. BIBLIOGRAFÍA:

- [1] N. Singh, R. R. Singhania, P. S. Nigam, C. Di Dong, A. K. Patel, y M. Puri, «Global status of lignocellulosic biorefinery: Challenges and perspectives», *Bioresource Technology*, vol. 344. Elsevier Ltd, 1 de enero de 2022. doi: 10.1016/j.biortech.2021.126415.
- [2] M. Ángeles Lillo Ródenas, C. Pevida García, C. Belder Coldeira, R. Berenguer Betrián, M. J. Pérez Mendoza, y F. Suárez García, «BOLETIN del Grupo Español del Carbón Editores». Dic. 2020, [En línea]. Disponible en: www.gecarbon.org/Boletines/
- [3] A. K. Chandel, V. K. Garlapati, A. K. Singh, F. A. F. Antunes, y S. S. da Silva, «The path forward for lignocellulose biorefineries: Bottlenecks, solutions, and perspective on commercialization», *Bioresour Technol*, vol. 264, pp. 370-381, 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2018.06.004.
- [4] D. Kumari y R. Singh, «Pretreatment of lignocellulosic wastes for biofuel production: A critical review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 90. Elsevier Ltd, pp. 877-891, 1 de julio de 2018. doi: 10.1016/j.rser.2018.03.111.
- [5] M. De, M. Ambiente, Y. Medio, y R. Y. Marino, «SECRETARÍA DE ESTADO DE MEDIO RURAL Y AGUA SECRETARÍA GENERAL DEL MEDIO RURAL Dirección General del Medio Natural y Política Forestal SUBDIRECCIÓN GENERAL DE POLÍTICA FORESTAL Y DESERTIFICACIÓN Área de Planificación y Ordenación Forestal Estrategia Española para el desarrollo del uso energético de la biomasa forestal residual».
- [6] M. Dolores Cortés-Sánchez, E. Macarena Gata-Montero, A. Pipió-Ternero, y Á. Rodríguez-Rivas Juan Manuel Sánchez-Santos, «Biocombustibles: tipos y estrategias de producción».
- [7] R. Mythili, P. Venkatachalam, P. Subramanian, y D. Uma, «Characterization of bioresidues for biooil production through pyrolysis», *Bioresour Technol*, vol. 138, pp. 71-78, jun. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2013.03.161.

- [8] L. Dai *et al.*, «Recent advances in improving lignocellulosic biomass-based bio-oil production», *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 149. Elsevier B.V., 1 de agosto de 2020. doi: 10.1016/j.jaap.2020.104845.
- [9] B. P. Luzardo Gorozabel, E. Ruíz Reyes, y J. C. Pérez Parra, «TRANSFORMACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA EN BIOCMBUSTIBLE DE SEGUNDA GENERACIÓN: ESTADO DEL ARTE DEL PRETRATAMIENTO», *Revista Bases de la Ciencia*, vol. 7, n.º ESPECIAL, pp. 3-22, ene. 2023, doi: 10.33936/revbasdelaciencia.v7i3.4243.
- [10] W. Giovanni y C. Ortiz, «MATERIALES LIGNOCELULOSICOS COMO FUENTE DE BIOCMBUSTIBLES Y PRODUCTOS QUÍMICOS LIGNOCELLULOSIC MATERIALS AS SOURCE OF BIOFUELS AND CHEMICAL PRODUCTS».
- [11] A. Kumar y R. Chandra, «Ligninolytic enzymes and its mechanisms for degradation of lignocellulosic waste in environment», *Heliyon*, vol. 6, n.º 2. Elsevier Ltd, 1 de febrero de 2020. doi: 10.1016/j.heliyon.2020.e03170.
- [12] C. Xiao y C. T. Anderson, «Roles of pectin in biomass yield and processing for biofuels», *Frontiers in Plant Science*, vol. 4, n.º MAR. Frontiers Research Foundation, 27 de marzo de 2013. doi: 10.3389/fpls.2013.00067.
- [13] Y. Sun y J. Cheng, «Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review q».
- [14] D. C. Elliott, P. Biller, A. B. Ross, A. J. Schmidt, y S. B. Jones, «Hydrothermal liquefaction of biomass: Developments from batch to continuous process», *Bioresource Technology*, vol. 178. Elsevier Ltd, pp. 147-156, 1 de febrero de 2015. doi: 10.1016/j.biortech.2014.09.132.
- [15] J. Akhtar y N. A. S. Amin, «A review on process conditions for optimum bio-oil yield in hydrothermal liquefaction of biomass», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n.º 3. pp. 1615-1624, abril de 2011. doi: 10.1016/j.rser.2010.11.054.
- [16] A. Paiva Pinheiro Pires *et al.*, «Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review».

- [17] B. H. Y. Ong, T. G. Walmsley, M. J. Atkins, y M. R. W. Walmsley, «Hydrothermal liquefaction of Radiata Pine with Kraft black liquor for integrated biofuel production», *J Clean Prod*, vol. 199, pp. 737-750, oct. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.218.
- [18] D. De, E. De, D. A. Lidia, y M. Salazar, «INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO “PRODUCCIÓN DE BIO-CRUDO A PARTIR DE LA LICUEFACCIÓN HIDROTÉRMAL DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA CON CATALIZADORES DE NiMo Y NiW” Que para obtener el Grado de».
- [19] P. Mckendry, «Energy production from biomass (part 1): overview of biomass».
- [20] S. S. Toor, L. Rosendahl, y A. Rudolf, «Hydrothermal liquefaction of biomass: A review of subcritical water technologies», *Energy*, vol. 36, n.º 5. Elsevier Ltd, pp. 2328-2342, 2011. doi: 10.1016/j.energy.2011.03.013.
- [21] R. Kumar y V. Strezov, «Thermochemical production of bio-oil: A review of downstream processing technologies for bio-oil upgrading, production of hydrogen and high value-added products», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 135, p. 110152, ene. 2021, doi: 10.1016/J.RSER.2020.110152.
- [22] A. R. K. Gollakota, N. Kishore, y S. Gu, «A review on hydrothermal liquefaction of biomass», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 81. Elsevier Ltd, pp. 1378-1392, 1 de enero de 2018. doi: 10.1016/j.rser.2017.05.178.
- [23] L. Zhang *et al.*, «Fates of heavy organics of bio-oil in hydrotreatment: The key challenge in the way from biomass to biofuel», *Science of The Total Environment*, vol. 778, p. 146321, jul. 2021, doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2021.146321.
- [24] S. Xiu y A. Shahbazi, «Bio-oil production and upgrading research: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, n.º 7, pp. 4406-4414, sep. 2012, doi: 10.1016/J.RSER.2012.04.028.
- [25] A. P. Ingle, A. K. Chandel, F. A. F. Antunes, M. Rai, y S. S. da Silva, «New trends in application of nanotechnology for the pretreatment of lignocellulosic biomass», *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, vol. 13, n.º 3. John Wiley and Sons Ltd, pp. 776-788, 1 de mayo de 2019. doi: 10.1002/bbb.1965.

- [26] S. Mani, L. G. Tabil, y S. Sokhansanj, «Grinding performance and physical properties of wheat and barley straws, corn stover and switchgrass», *Biomass Bioenergy*, vol. 27, n.º 4, pp. 339-352, oct. 2004, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2004.03.007.
- [27] J. Shen, X. S. Wang, M. Garcia-Perez, D. Mourant, M. J. Rhodes, y C. Z. Li, «Effects of particle size on the fast pyrolysis of oil mallee woody biomass», *Fuel*, vol. 88, n.º 10, pp. 1810-1817, oct. 2009, doi: 10.1016/J.FUEL.2009.05.001.
- [28] A. F. A. Carvalho, W. F. Marcondes, P. de Oliva Neto, G. M. Pastore, J. N. Saddler, y V. Arantes, «The potential of tailoring the conditions of steam explosion to produce xylo-oligosaccharides from sugarcane bagasse», *Bioresour Technol*, vol. 250, pp. 221-229, feb. 2018, doi: 10.1016/j.biortech.2017.11.041.
- [29] J. Zhang, S. Shao, y J. Bao, «Long term storage of dilute acid pretreated corn stover feedstock and ethanol fermentability evaluation», *Bioresour Technol*, vol. 201, pp. 355-359, feb. 2016, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2015.11.024.
- [30] T. C. Hsu, G. L. Guo, W. H. Chen, y W. S. Hwang, «Effect of dilute acid pretreatment of rice straw on structural properties and enzymatic hydrolysis», *Bioresour Technol*, vol. 101, n.º 13, pp. 4907-4913, jul. 2010, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2009.10.009.
- [31] M. C. Coimbra, A. Duque, F. Saéz, P. Manzanares, C. H. Garcia-Cruz, y M. Ballesteros, «Sugar production from wheat straw biomass by alkaline extrusion and enzymatic hydrolysis», *Renew Energy*, vol. 86, pp. 1060-1068, feb. 2016, doi: 10.1016/J.RENENE.2015.09.026.
- [32] Z. Cui, F. Cheng, J. M. Jarvis, C. E. Brewer, y U. Jena, «Roles of Co-solvents in hydrothermal liquefaction of low-lipid, high-protein algae», *Bioresour Technol*, vol. 310, p. 123454, ago. 2020, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2020.123454.
- [33] F. Wang *et al.*, «Hydrothermal liquefaction of Litsea cubeba seed to produce bio-oils», *Bioresour Technol*, vol. 149, pp. 509-515, dic. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2013.09.108.
- [34] H. M. Liu, M. F. Li, y R. C. Sun, «Hydrothermal liquefaction of cornstalk: 7-Lump distribution and characterization of products», *Bioresour Technol*, vol. 128, pp. 58-64, ene. 2013, doi: 10.1016/J.BIORTECH.2012.09.125.

- [35] H. M. Liu, F. Y. Wang, y Y. L. Liu, «Alkaline pretreatment and hydrothermal liquefaction of cypress for high yield bio-oil production», *J Anal Appl Pyrolysis*, vol. 108, pp. 136-142, jul. 2014, doi: 10.1016/J.JAAP.2014.05.007.
- [36] A. Sluiter *et al.*, «Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP) (Revised July 2011)», 2008. [En línea]. Disponible en: http://www.nrel.gov/biomass/analytical_procedures.html
- [37] S. Morales De La Rosa, «HIDRÓLISIS ÁCIDA DE CELULOSA Y BIOMASA LIGNOCELULÓSICA ASISTIDA CON LÍQUIDOS IÓNICOS MEMORIA Para aspirar al grado de», 2015.
- [38] E. Pérez López, «Ciencias Naturales 51 Un método cromatográfico para la determinación de sacarosa en bebidas comerciales con azúcar añadida A chromatographic method for the determination of sucrose in commercial beverages with added sugar», *Revista Pensamiento Actual*, vol. 23, doi: 10.15517/PA.V23I40.55359.
- [39] M. Sc CARMINA REYES PLASCENCIA, «LICUEFACCIÓN HIDROTÉRMICA DE MADERA DE EUCALIPTO Y PINO PARA LA PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES».
- [40] Y. Piñeros-Castro, *Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia*. Universidad Jorge Tadeo Lozano, 2022. doi: 10.2307/j.ctv2rcnqc5.
- [41] I. Jiménez Ramos, M. Bermúdez de Ramírez, B. Rojas de Gáscue, J. L. Prin, y L. Rojas de Astudillo, «CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCÓPICA, MORFOLÓGICA Y POR MICROANÁLISIS DE LA BIOMASA DE LOS CLADODIOS DE OPUNTIA CARACASANA SALM- DYCK», *infoANALÍTICA*, vol. 10, n.º 1, ene. 2022, doi: 10.26807/ia.v10i1.227.
- [42] F. Europeo De Desarrollo y R. Entregable, «Una manera de hacer Europa».
- [43] S. V. Vassilev, D. Baxter, L. K. Andersen, y C. G. Vassileva, «An overview of the composition and application of biomass ash. Part 1. Phase–mineral and chemical composition and classification», *Fuel*, vol. 105, pp. 40-76, mar. 2013, doi: 10.1016/J.FUEL.2012.09.041.